

22.37  
Ф 50

ISSN 1729-4428

Ф  
Х  
Т  
Т

Фізика і  
хімія  
твердого  
тіла

№ 2

2014

Том  
Vol. 15



P  
C  
S  
S

Physics and  
Chemistry of  
Solid  
State

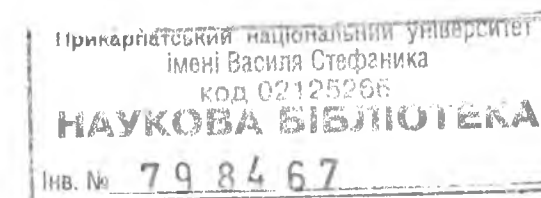
Міністерство освіти і науки України  
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
Фізико-хімічний інститут  
Асоціація „Вчені Прикарпаття”  
Люблінський технічний університет (Польща)

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



№ 2  
2014  
Том 15  
Vol. 15

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” визнаний Постановою президії ВАК України № 2-05/9 від 14.11.2001 та № 1-05/4 від 26.05.2010 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, 2014  
Фізико-хімічний інститут, 2014

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) 59-60-82  
Факс.: +380 (3422) 3-15-74  
E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)  
[http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/pcss](http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss)



Tel.: +380 (342) 59-60-82  
Fax.: +380 (3422) 3-15-74  
E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)  
[http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/pcss](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

Загороднюк А.В. (д.ф.-м.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), Бойчук В.І. (д.ф.-м.н., Дрогобич), Борисова А.Л. (д.т.н., Київ), Будзуляк І.М. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Галушак М.О. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Гладишевський Р.Е. (д.х.н., Львів), Гладких М.Т. (д.ф.-м.н., Харків), Готра З.Ю. (д.т.н., Львів), 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), Корбутяк Д.В. (д.ф.-м.н., Київ), Крючин А.А. (член-кор. НАНУ, Київ), Лакомський В.Й. (член-кор. НАНУ, Київ), Миронюк І.Ф. (д.х.н., Івано-Франківськ), Неділько С.А. (д.х.н., Київ), 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)

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), Жуковські 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)

ВІДПОВІДАЛЬНІ СЕКРЕТАРІ

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

Соколов О.Л. (Івано-Франківськ)

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР

Юрчишин Л.Д. (к.х.н., Івано-Франківськ)

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

Scientific Journal  
“Physics and Chemistry of Solid State”

EDITORIAL BOARD

EDITOR-IN-CHIEF

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

EDITORS

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

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

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

EDITORIAL BOARD MEMBERS

Ascheulov A. (Dr.Techn.Sci., Chernivtsy), Boychuk V.I. (Dr.Phys.Math.Sci., Drogobych), 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), Gotra Z. (Dr.Techn.Sci., Lviv), Ignatenko P. (Dr.Phys.Math.Sci., Donetsk), Kindrachuk M. (Dr.Techn.Sci., Kyiv), Korbutyak D. (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), Kryuchyn A. (Corr.-Member NASU, Kyiv), Lakomsky V. (Corr.-Member NASU, Kyiv), Myronyuk I. (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), Nedilko S. (Dr.Chem.Sci., Kyiv), Novosyadlyy S. (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), 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)

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), 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

Yurchyshyn L. (Cand.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk)

Зміст

Фізико-математичні науки

Електростатично-деформаційний механізм пасивації воднем електрично-активних центрів у напівпровідниках CdTe, Cd <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> Te <i>В.Б. Британ, Р.М. Пелецак, А.О. Вельченко, І.П. Кремер, Ю.О. Угрин</i>	239
Фазові діаграми іонного провідника <i>Р.Я. Стеців, О.А. Воробійов</i>	244
Концентраційно-розмірні залежності енергії полярону в нанолівках Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As/GaAs/Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As <i>Д.В. Кондрюк, В.М. Крамар, І.Я. Петрик</i>	250
Частоти нормальних коливань адсорбційних комплексів молекулярного кисню на грані Si(111), розраховані в кластерному наближенні <i>М.І. Терєбінська</i>	258
Моделювання явища самодифузії у монокристалах фосфіду галію <i>О.М. Гонтарук, О.В. Конорева, М.Б. Пінковська, В.П. Тартачник</i>	264
Термодинаміка точкових дефектів і область гомогенності цинк телуриду <i>І.В. Горічок, Н.Д. Фреїк, С.Д. Бардашевська</i>	268
Термодинамічні властивості проміжних фаз системи Ag-Bi-Se в інтервалі температур 535-578 К <i>М.В. Мороз, О.Г. Миколайчук, М.В. Прохоренко, В.М. Мороз</i>	272
Температурні залежності термодинамічних параметрів кристалів CdTe та CdS <i>Т.О. Паращук</i>	276
Теплоємність та температура Дебая кристалів CdTe, CdSe <i>Д.М. Фреїк, Т.О. Паращук, Б.П. Волочанська</i>	282
Термоелектричні властивості легованого вісмутом північчю телуриду PbTe:Bi <i>Д.М. Фреїк, С.І. Мудрий, Ц.А. Криськов, І.В. Горічок, Т.С. Люба, О.С. Криницький, О.М. Матківський, Т.О. Семко</i>	288
Термоелектричні властивості північчю телуриду легованого сріблом PbTe:Ag <i>Р.О. Дзундзей, Л.І. Никируй, Т.П. Гевак, Ю.В. Бандура</i>	294
Дослідження змін електропровідності опромінених Х-променями кристалів p-Si в процесі пружної деформації <i>Б.В. Павлик, Р.М. Лис, Р.І. Дідик, Й.А. Шикоряк</i>	297
Вплив лазерного опромінення на оптичні властивості тонких приповерхневих шарів Ge <sub>1-x</sub> Si <sub>x</sub> <i>П.О. Генцарь, О.І. Власенко, С.М. Левицький, І.Б. Янчук, С.Р. Лаворик</i>	303
Структура і термоелектричні властивості парофазних конденсатів систем Pb-Sb-Te, Pb-Bi-Te на скляних підкладках <i>Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, С.І. Мудрий, Ц.А. Криськов</i>	306
Процеси структуроутворення у конденсатах SnTe/сляда, отриманих методом «гарячої стінки» <i>І.І. Чав'як</i>	315
Приповерхневі шари і термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легованого бімутом SnTe <i>Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, В.І. Маковишин, І.А. Арсенюк</i>	320

Хімічні науки

Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик твердого розчину HfNi <sub>1-x</sub> Ru <sub>x</sub> Sn <i>В.А. Ромака, П. Рогль, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, Д. Качаровський, Р.О. Корж, В.Я. Крайовський, О.І. Лах</i>	325
Характер утворення сполук типу Me <sup>I</sup> Me <sup>III</sup> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (Se <sub>6</sub> ) та методи вирощування їх монокристалів, де Me <sup>I</sup> – Cu, Ag; Me <sup>III</sup> – In, Bi, Cr <i>Г.П. Прій, М.В. Поторій, П.М. Милан, С.Ф. Мотря, В.М. Дзямко</i>	331
Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми у нестехіометричних кристалах кадмій телуриду <i>Г.Я. Гургула, Т.П. Вінтоняк, Н.Д. Фреїк</i>	338
Компенсаційний ефект в кінетиці хімічного травлення твердих розчинів Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Te <i>Р.О. Денисюк</i>	344
Синтез та кристалохімічні дослідження шпінелей MgAl <sub>2-x</sub> Cr <sub>x</sub> O <sub>4</sub> , отриманих методом хімічного співосадження <i>Г.О. Сіренко, Т.Р. Татарчук, М.В. Мислін</i>	348
Термодинамічний аналіз сумісності карбіду ніобію зі сталлю Гадфільда при отриманні керметів <i>Я.А. Криль, П.М. Присяжнюк</i>	354

Реологічні властивості суспензій органокремнеземів із різним співвідношенням силанольних та триметилсилільних груп <i>І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, Н.А. Безрука, Є.П. Воронін, О.В. Гончарук, В.М. Огенько</i>	358
Взаємодія та оптичні властивості зразків у системі Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – Ge <i>В. Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І. Р. Магунов, І. В. Стоянова</i>	366
Вплив особливостей полімерної матриці на перколяційну поведінку систем на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок <i>Е.А. Лисенков, Ю.В. Яковлев, В.В. Кленко</i>	372

Технічні науки

Наукове обґрунтування модельної ситуації руйнування вуглецевих волокон та утворення тріщин у матриці <i>Г.О. Сіренко, Ю.Д. Пахомов</i>	380
Дослідження високотемпературного тепломасообміну та окислення зразків тугоплавких металів в повітрі <i>С.Г. Орловська, М.С. Шкороподо, Ю.А. Шевченко, А.О. Односталко</i>	384
Синтез мезопористих оксидів заліза золь-гель центратним методом. II. Контроль морфологічних характеристик <i>В.О. Коцюбинський, А.Б. Груб'як, В.В. Мокляк</i>	388
Структура та механічні характеристики реакційно-пресованих композитів системи Ti – B – Al <i>О.Ю. Попов, О.О. Бобришев, О.Ю. Кленко, В.А. Макара</i>	395
Вплив поляризації аморфних металевих електродів на формування поверхневих оксидних шарів з каталітичними властивостями <i>М.О. Ковбуз, Л.М. Бойчишин, О.М. Герцик, Т.Г. Переверзєва, Р.Я. Серкіз, Б.Я. Котур</i>	401
Застосування газорозпиленого сплаву MnNi <sub>4,3</sub> Al <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,4</sub> в якості матеріалу негативного електроду у Ni-MH акумуляторах <i>М.І. Сподарик, Л.Г. Щербаківа, А.В. Самелюк, Ю.М. Солонін</i>	406
Розрахунок секційних модулів на основі Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> / PbTe для термоелектричних генераторів <i>Т.О. Маник, В.Р. Білінський-Слотило</i>	413
Дослідження поверхні зміцненої електроіскровим легуванням та підданої обробці променевими потоками концентрованих джерел енергії <i>О.С. Завойко</i>	418

Хроніка

Пам'яті академіка НАН України Мачуліна Володимира Федоровича	431
--	-----

Інформація

Інформація для авторів	434
------------------------	-----

Physics and Chemistry of Solid State  
2014. – V. 15. – N 2

Content

Physical-Mathematical Sciences

Electrostatically Deformation Mechanism of Hydrogen Passivation of Electrically Active Centers in CdTe and Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> Te Semiconductors <i>V.B. Britan, R.M. Peleschak, A.A. Velchenko, I.P. Kremer, Yu. Ugrun</i>	239
Phase Diagrams of Ion Conductor <i>R.Ya. Stetsiv, O. Vorobyov</i>	244
Concentration and Size Dependences of a Polaron Binding Energy in Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As/GaAs/Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As Nanolayers <i>D.V. Kondryuk, V.M. Kramar, I.Ya. Petryk</i>	250
Frequencies of Normal Vibrations Adsorptions Complexes of Oxygen on Silicon (111) Face, Calculation within a Cluster Approach <i>M.I. Terebinska</i>	258
Simulation of Self-Diffusion Effect in Gallium Phosphide Monocrystals <i>O.M. Hontaruk, O.V. Konoreva, M.B. Pinkovska, V.P. Tartachnyk</i>	264
Thermodynamics of Point Defects and Homogeneity Zinc Telluride <i>I.V. Gorichok, N.D. Freik, S.D. Bardashevskaya</i>	268
Thermodynamic Properties of Intermediate Phases of the Ag-Bi-Se System in the Temperature Range 535-578 K <i>M.V. Moroz, O.G. Mykolaychuk, M.V. Prokhorenko, V.M. Moroz</i>	272
Temperature Dependences of Thermodynamic Parameters of CdSe and CdTe Crystals <i>T.O. Parashchuk</i>	276



<b>Heat Capacity and Debye Temperature of CdTe, CdSe Crystals</b> <i>D.M. Freik, T.O. Parashchuk, B.P. Volochanska</i>	282
<b>Thermoelectric Properties of Bismuth Doped Lead Telluride PbTe:Bi</b> <i>D.M. Freik, S.I. Mudryy, Ts.A. Kryskov, I.V. Gorichok, T.S. Luba, O.S. Krynytsky, O.M. Matkivsky</i>	288
<b>Thermoelectric Properties of the Silver Doped Lead Telluride PbTe:Ag</b> <i>R.O. Dzumedzey, L.I. Nukuruy, T.P. Gevak, Yu.V. Bandura</i>	294
<b>Investigation of Conductibility Changes of Irradiated p-Si Crystal by X-rays During the Recoverable Deformation</b> <i>B.V. Pavlyk, R.M. Lys, R.I. Didyk, J.A. Shykoryak</i>	297
<b>Influence of Laser Radiation on the Optical Properties of Thin Layers Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub></b> <i>P.O. Gentsar, O.I. Vlasenko, S.M. Levytskyi, I.B. Yanchuk, S.R. Lavoryk</i>	303
<b>Structure and Thermoelectric Properties of Pb-Sb-Te, Pb-Bi-Te Vapor-Phase Condensates on Glass Substrates</b> <i>D.M. Freik, Ja.S. Yavorskyj, S.I. Mudryj, C.A. Kryskov</i>	306
<b>The Processes of Structure Formation in Condensates SnTe/Mica Obtained by Method "Hot Wall"</b> <i>I.I. Chaviryak</i>	315
<b>Surface Layers and Thermoelectric Properties of Thin Films Based on Pure and Bismuth Doped SnTe</b> <i>D.M. Freik, B.S. Dzundza, A.B. Kostyuk, V.I. Makovyshyn, I.A. Arsenyuk</i>	320

#### Chemical Sciences

<b>Features of the Structural, Energetic and Kinetic Properties HfNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>Sn Solid Solution</b> <i>V.A. Romaka, P. Rogl, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, D. Kaczorowski, R.O. Korzh, V.Ya. Krayovskyy, O.I. Lakh</i>	325
<b>The Nature of the Formation of the Compounds Me<sup>I</sup>Me<sup>III</sup>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>) (where Me<sup>I</sup> - Cu, Ag; Me<sup>III</sup> - In, Bi, Cr) and Methods of Growing for Their Single Crystals</b> <i>I.P. Pritis, M.V. Potoriy, P.M. Milyan, S.F. Motrya, V.M. Dzyamko</i>	331
<b>Crystalchemistry Models of Defect Subsystem in Nonstoichiometric Cadmium Telluride Crystals</b> <i>I.Ya. Hurhula, T.P. Vintoniak, N.D. Freik</i>	338
<b>Compensation Effect in the Kinetics of the Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te Solid Solution Chemical Etching</b> <i>R.O. Denysyuk</i>	344
<b>Synthesis and Crystallochemical Study of Spinels MgAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> Obtained by Co-Precipitation Method</b> <i>H.O. Sirenko, T.R. Tatarchuk, M.V. Myslin</i>	348
<b>Thermodynamic Analysis of Compatibility of Niobium Carbide with Hadfield Steel for Cermets Development</b> <i>Ya.A. Kryl', P.M. Prysyazhnyuk</i>	354
<b>The Rheological Properties of Organosilica Suspensions with Different Ratio of Silanol and Trimethylsilyl Groups</b> <i>I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, N.A. Bezruka, Ye.P. Voronin, O.V. Goncharuk, V.M. Ogenko</i>	358
<b>Interaction and Optical Properties of Specimens in Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Ge System</b> <i>V.F. Zinchenko, V.E. Chygrynov, O.V. Mozkova, I.R. Magunov, I.V. Stoyanova</i>	366
<b>Influence of Polymer Matrix on the Characteristics of Percolation Behavior of Systems on Based Polyether and Carbon Nanotubes</b> <i>E.A. Lysenko<sup>1</sup>, Yu.V. Yakovlev, V.V. Klepko</i>	372

#### Technical Sciences

<b>Scientific Rationale for the Model Situation of Destruction of Carbon Fibers and Crack Formation in the Matrix</b> <i>H.O. Sirenko, Yu.D. Pakhomov</i>	380
<b>Research of High-Temperature Heat and Mass Transfer and Oxidation of Samples of Refractory Metals in the Air</b> <i>S.G. Orlovskaya, M.S. Shkoropado, U.A. Shevchenko, A.O. Odnostalko</i>	384
<b>Synthesis of Mesoporous Iron Oxides by Citrate Sol-Gel Method. II. Morphological Characteristics Control</b> <i>V.O. Kotsyubynsky, A.B. Hrubciak, V.V. Moklyak</i>	388
<b>Structure and Mechanical Characteristics of Reaction Hot Pressed Ti-B-Al Composites</b> <i>O.Yu. Popov, O.O. Bobryshev, O.Yu. Klepko, V.A. Makara</i>	395
<b>Influence of Polarization of Amorphous Metallic Electrodes on Forming Surface Oxide Layers with Catalytic Properties</b> <i>M.A. Kovbuz, L.M. Boichyshyn, O.M. Hertsyk, T.G. Pereverzeva, R.Ya. Serkiz, B.Ya. Kotur</i>	401
<b>Application of Gas Atomised MmNi<sub>4,3</sub>Al<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,5</sub> Alloy as Material of the Negative Electrode in Ni-MH Batteries</b> <i>M.I. Spodaryk, I.G. Shcherbakova, A.V. Sameljuk, Yu.M. Solonin</i>	406
<b>Calculations of Segmented Modules Based on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> / PbTe Materials for Thermoelectric Generators</b> <i>T.O. Manyk, V.R. Bilynskiy-Slotylo</i>	413
<b>Experimentalise Strength Surface Electric Ligature and Givn Work Upon Concentration System Energy</b> <i>A.S. Zavojko</i>	418

#### Chronicle

<b>Memory Volodymyr F. Machulin</b>	431
-------------------------------------	-----

#### Information

<b>Information for Authors</b>	434
--------------------------------	-----

## В.Б. Британ<sup>1</sup>, Р.М. Пелешак<sup>1</sup>, А.О. Вельченко<sup>2</sup>, І.П. Кремер<sup>3</sup>, Ю.О. Утрин<sup>1</sup> Електростатично-деформаційний механізм пасивації воднем електрично-активних центрів у напівпровідниках CdTe, Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te

<sup>1</sup>Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка,  
вул. Івана Франка 24, м. Дрогобич, 82100, e-mail: vbritan@yandex.ru

<sup>2</sup>Східно-Європейський національний університет імені Володимира Даля, проспект Молодіжний 20а, Луганськ, 91034  
<sup>3</sup>Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери 12, м. Львів, 79000

У межах електростатично-деформаційної моделі запропоновано модель пасивації воднем електрично-активних центрів у напівпровідниках CdTe (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te). Встановлено, що коли концентрація атомарного водню  $N_H$  не перевищує концентрацію акцепторів  $N_A$  ( $N_H \leq N_A$ ) спостерігається підсилення ефекту пасивації електрично-активних центрів, а у випадку  $N_H > N_A$  ступінь пасивації прямує до нуля.

**Ключові слова:** атомарний водень, енергія взаємодії, електричні центри, роздільна здатність.

*Стаття поступила до редакції 09.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.*

### Вступ

В останні роки інтенсивно досліджується явище пасивації електрично-активних центрів у напівпровідниках A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> атомарним воднем [1,2], оскільки водень впливає як на електричні, так і на оптичні властивості напівпровідникового матеріалу, який використовується для створення сенсорів радіоактивного випромінювання. Тому розкриття механізмів пасивації електрично-активних центрів у напівпровідниках A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> є важливим для керування їх оптичними та фотоелектричними властивостями.

Зокрема, напівпровідники CdTe, ZnTe та тверді розчини на їх основі (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te) представляють значний інтерес з технологічної точки зору, завдяки використанню їх в оптоелектроніці (матеріал як фоторефрактивний, так і для створення електрооптичних модуляторів, детекторів γ-променів і x-променів, робочі елементи для оптичних реєструючих середовищ на p-r-i-m наноструктурах [3]).

Наявність в таких монокристалах електрично-активних центрів (вакансії, міжвузлові атоми, акцепторні та донорні домішки), зумовлених термодинамічними особливостями їх вирощування, приводить до порушення симетрії хімічних зв'язків. Тобто, до формування в забороненій зоні напівпровідника домішкових енергетичних рівнів, положення та структура яких приводить до

зменшення реєструючого детекторного заряду.

Не менш важливе є значення темнового струму, яке визначається концентрацією електрично-активних центрів (ЕАЦ), оскільки темповий струм є основним джерелом електронного шуму і відповідає за зниження роздільної енергетичної здатності. У темновий струм дає вклад як об'ємний, так і поверхневий струм витікання. Одним із методів зниження рівня дефектності і покращення оптичних, електричних властивостей зразків CdTe (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te) зменшення об'ємного струму витікання та покращення ефекту запису зображень на оптично-реєструючих напівпровідникових наноструктурах виду *n-p-i-m* є воднева пасивація (ЕАЦ) у напівпровідникових матеріалах CdTe (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te), які є робочими елементами в оптично реєструючих напівпровідникових приладах. Така пасивація технологічно здійснювалась в результаті імплантації водню або обробки кристалу у газовому розряді атмосфери водню [4].

Для вибору оптимальних технологічних умов пасивації електричних центрів атомарним воднем у CdTe (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te) необхідно знати їх механізми. Тому ця робота присвячена дослідженню механізмів пасивації ЕАЦ атомарним воднем у межах електростатично-деформаційної моделі.

## I. Технологія вирощування напівпровідників CdTe (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te) методом сублімації

На даний час існує багато методів вирощування монокристалів A<sup>3</sup>B<sup>6</sup>, які знайшли своє використання. Значним досягненням у розвитку технології є вирощування монокристалів методом Бріджмена вертикальною чи горизонтальною модифікаціями [5,6]. Висока температура вирощування ((1092 ÷ 1300) °C) як в аналогах, так і в прототипі, приводить до утворення значного числа структурних неоднорідностей – дислокацій, двійників, малокутових границь блоків, тріщин та раковин, мозаїчної структури та ін. Контакт рідкої фази із стінками ростового контейнера приводить до збільшення рівня фонових домішок. Крім цього, неоднорідний характер плавлення Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te, сегрегація на границі розплаву-тверда фаза (особливо у випадках використання легуючих домішок) приводить до значної (≈ 40 %) непридатності матеріалу із-за неоднорідності за хімічним складом. Тісний контакт вирощуваного при високих температурах (≈ 1300 °C) кристалу зі стінками контейнера, а також наявність в робочому об'ємі трьох фаз речовини є причинами недостатньої структурної недосконалості.

Вирощування монокристалів із газової фази у порівнянні із методом вирощування із розплаву ряд переваг:

дає змогу вирощувати CdTe (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te) матеріали при температурі нижчій за температуру солідуса заданого складу;

важкі домішки не летять при газовій фазі і це приводить до ефекту очищення вирощеного злитку;

складові частини тигельних матеріалів не включаються при температурах звичних для газової фази.

Тому монокристалічні зливки CdTe (Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te) p-типу, діаметром до 18 мм і довжиною до 30 - 40 мм, з концентраціями акцепторів  $N_A = (10^{16} \div 10^{18}) \text{ см}^{-3}$  були вирощені методом сублімації як у вакуумованих кварцових ампулах так і в атмосфері водню, а також із шихти синтезованої у водню. Зразки отримувалися шляхом сколювання вирощених монокристалів телуриду кадмію та їх твердих розчинів по площинах типу (110), із яких струнною різкою вирізали їх у формі прямокутного паралелепіпеда. Бокові зрізи шліфувалися абразивною емульсією з розміром зерна 5 мкм, після чого зразки полірували хіміко-механічним способом у 5%-му розчині бром у метанолі з наступною промивкою в метанолі з високим ступенем чистоти.

Крім цього, дифузія водню в зразки проводилась в газовому розряді водню при кімнатній температурі. Зразок знаходився у боковому відростку ампули з наповненою воднем при тиску 0.025 мм.рт.ст. і виведеними електродами [4]. До електродів прикладалось високочастотна (3 кГц) напруга, за

рахунок якої відбувався газовий розряд.

## II. Електростатично-деформаційна модель пасивації

Існуючі моделі пасивації (метод хімічних реакцій та електростатичний) не охоплюють випадки, коли легуючі донорні або акцепторні домішки та атоми водню в кристалічній матриці створюють неоднорідну деформацію кристалічної ґратки. Крім електростатичної взаємодії між іонізованими атомами водню H<sup>+</sup> або нейтральним H<sup>0</sup> та акцепторами існує ще взаємодія через деформаційне поле. Особливо це має місце коли іонний (ковалентний) радіус легуючої домішки заміщення відрізняється від іонного радіуса атома матриці. Деформаційна складова механізму пасивації змінить умови відпалу напівпровідникового кристала.

Енергія взаємодії V(r) між акцептором і атомарним воднем визначається двома складовими: електростатичною V<sub>el-st</sub>(r) (в межах екранованого електростатичного потенціалу) та пружною V<sub>def</sub>(r) (в межах деформаційного потенціалу [7]):

$$V(\vec{r}) = V_{el-st}(\vec{r}) + V_{def}(\vec{r}), \quad (1)$$

де

$$V_{el-st}(\vec{r}) = -e^2 \exp \left[ -\frac{r}{\sqrt{\frac{k_b T \epsilon \epsilon_0}{e^2 (N_A + N_H)}}} \right] / 4\pi \epsilon \epsilon_0 r \quad (2)$$

$$V_{def}(\vec{r}) = -\frac{1}{24\pi} C_{ij} \left( 1 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \xi \Delta V_A \Delta V_H \frac{1}{r^3} \left( 3 - 5 \sum_{\alpha=1}^3 n_{\alpha}^2 \right), \quad (3)$$

$$\vec{n}_r = \frac{\vec{r}}{r}, \quad \xi = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{44}} - \text{параметр пружної}$$

анізотропії кубічного кристалу, e – заряд електрона, T – температура кристалу, k<sub>b</sub> – стала Больцмана, C<sub>ij</sub> (i, j = 1-4) – пружні сталі, ε – відносна діелектрична проникність матеріалу CdTe, ΔV<sub>A</sub>, ΔV<sub>H</sub> – зміна об'єму кристалічної ґратки за наявності домішок акцепторів та атомарного водню відповідно. Останній вираз у формулі (3) визначає орієнтаційну залежність енергії взаємодії. Для кристалографічних напрямів [100], [110], [111] він приймає значення відповідно -2, 1/2, 4/3, тобто при ξ < 0 однакові дефекти, розміщені вздовж осі [100] притягуються деформаційною взаємодією, а вздовж осі [110] або [111] – відштовхуються. Тому пружна взаємодія приводить до переважаючої орієнтації пар віддалених однакових точкових дефектів у кристалографічних напрямках виду [100]. Рівноважна відстань між акцептором і атомарним воднем визначалась з умови мінімуму енергії V(r) (1).

## III. Числові результати розрахунку енергії взаємодії акцептора і атомарного водню в межах електростатично-деформаційної моделі

У напівпровідникових кристалах CdTe (Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te):H, вирощених у атмосфері водню або витриманих у газовому розряді атмосфери водню виникають електрично-нейтральні комплекси, однією з компонент яких виступає акцепторна вакансія V<sub>Cd</sub> або V<sub>Cd</sub><sup>2-</sup>, а в якості донора виступає водень. Зокрема, як показують розрахунки проведені в [8,9] методом *ab initio* в матеріалі p-типу водень знаходиться в позитивно зарядженому стані, нейтралізуючи дірки, а в матеріалі n-типу водень захоплює електрони, компенсує дію донорів. Тобто, водень утворює комплекси, які складаються з вакансії кадмію та гідрогену і з іншими акцепторними домішками, пасивуючи їх. Зниження рівня дефектності і покращення оптичних і електричних властивостей зразків CdTe (Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te) в результаті відпалу в атмосфері водню або імплантації водню підтверджено експериментально в роботах [10-12].

Глибина залягання енергетичних рівнів комплексів може бути оцінена із співвідношення

$$E_{(V_{Cd}H^+)} = E_{V_{Cd}} - |V(R_0)| \quad (4)$$

Другий доданок формули (1) |V(R<sub>0</sub>)| описує зміщення енергетичних рівнів вакансій V<sub>Cd</sub><sup>2-</sup> чи V<sub>Cd</sub>, зумовлене наявністю зарядженого акцептора на рівноважній відстані R<sub>0</sub> від іонізованого водню з врахуванням їх деформаційної взаємодії, що підтверджується експериментальними даними дослідження спектрів фотолюмінесценції [13]. На рис. 1.а, б приведені числові розрахунки координатної залежності енергії взаємодії комплексу

(V<sub>Cd</sub> - H<sup>+</sup>)<sup>0</sup> (позитивно заряджений водень та негативно заряджена вакансія V<sub>Cd</sub>) V(r) (4) при різних значеннях концентрації водню (N<sub>H</sub> = 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> - 10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>) та фіксованому значенні концентрації акцепторів (N<sub>A</sub> = 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>) при T = 300 K.

Рівноважна відстань R<sub>0</sub> між цими точковими дефектами, яка є функцією від концентрації водню (N<sub>H</sub>), концентрації акцепторів (N<sub>A</sub>) та параметра анизотропії ξ визначалась з умови мінімуму енергії, тобто  $\left. \frac{dV(\vec{r})}{dr} \right|_{r=R_0} = 0$ . Як видно з

рис. 1.а, б при малих відстанях між акцептором V<sub>Cd</sub><sup>2-</sup> та іоном водню H<sup>+</sup> (0 < r << R<sub>0</sub>) переважає деформаційна складова сили відштовхування між цими дефектами, оскільки при r → 0 ця складова значно швидше зростає ніж електростатична складова сили притягання. На відносно більших відстанях між вказаними точковими дефектами (R<sub>0</sub> - δ < r < L, δ > 0) суттєвіший внесок в результуючу силу дає електростатична складова сили притягання. На відстані R<sub>0</sub>(N<sub>H</sub>, N<sub>A</sub>, ξ) сумарна сила дорівнює нулю (F<sub>sum</sub> = 0) і ця відстань є положенням рівноваги точкових дефектів. Аналіз графіків приведених на рис. 1.а, б показує, що із збільшенням концентрації водню в діапазоні 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> ≤ N<sub>H</sub> ≤ 5 · 10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup> енергія зв'язку |V(R<sub>0</sub>)| зменшується від 353 meV (рис. 1.а крива 3) до нуля (рис. 1.б. крива 3). Це означає, що при концентрації водню (N<sub>H</sub> = 5 · 10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>) складова сили деформаційного відштовхування точкових дефектів стає більшою ніж електростатична складова

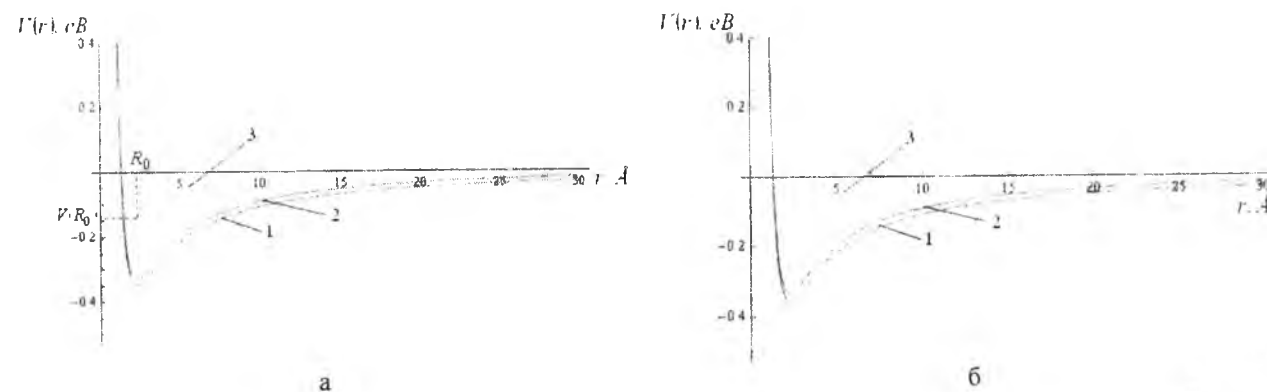


Рис. 1. Числові розрахунки координатної залежності енергії взаємодії комплексу (V<sub>Cd</sub> - H<sup>+</sup>)<sup>0</sup>

$$N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}, T = 300 \text{ K}$$

- а) 1 - N<sub>A</sub> = 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>; 2 - N<sub>A</sub> = 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>; 3 - N<sub>A</sub> = 10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>  
 б) 1 - N<sub>A</sub> = 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>; 2 - N<sub>A</sub> = 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>; 3 - N<sub>A</sub> = 5 · 10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>.

притягання, тобто пропадає пасиваційний ефект і ступінь пасивації  $\left( P = \frac{|V(R_0)| - k_B T}{|V(R_0)|} \right)$  прямує до нуля. Як видно з графіків (рис. 1.а,б) рівноважна відстань  $R_0$  між точковими дефектами (водень-акцептор) корелює з результатами роботи [8]. На рис. 2 наведений графік залежності енергії зв'язку комплексу  $(V_{Cd}^- - H^+)^0$  від концентрації іонів водню  $(N_H)$  при  $T = 300 K$  та  $N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Аналіз концентраційної залежності енергії зв'язку комплексу  $|V(R_0)| = f(N_H)$  показує, що в діапазоні концентрації атомарного водню  $10^{14} \text{ см}^{-3} \leq N_H \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$  енергія зв'язку комплексу практично не змінюється, а в інтервалі  $10^{16} \text{ см}^{-3} \leq N_H \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$  з ростом  $N_H$  різко спадає. Залежність  $|V(R_0)| = f(N_H)$  (рис. 2) можна

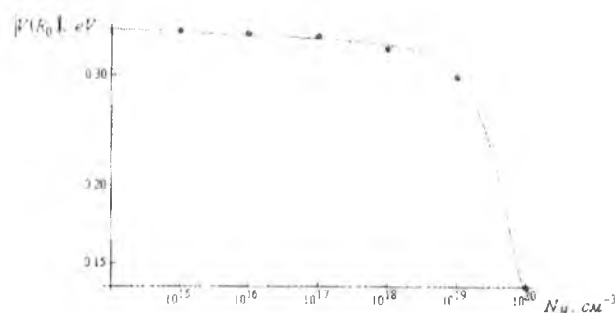


Рис. 2. Залежність енергії зв'язку комплексу  $(V_{Cd}^- - H^+)^0$  від концентрації іонів водню  $N_H$  при  $T = 300 K$  та  $N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

апроксимувати наступним поліномом

$$|V(R_0)| = (0.41233 - 3.93405 \cdot 10^{-21} N_H + 1.99785 \cdot 10^{-41} N_H^2 - 0.0017525 \cdot \log(N_H))$$

Різкий спад енергії зв'язку  $|V(R_0)|$  в інтервалі  $10^{16} \text{ см}^{-3} \leq N_H \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$  пояснюється переважаною дією деформаційної складової сили відштовхування.

## Висновки

В результаті проведених досліджень:

1. Запропоновано електростатично-деформаційну модель пасивації воднем електрично-активних центрів у напівпровідниках CdTe ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ), правомірність якої підтверджується експериментальними даними з фотолюмінесценції.
2. Встановлено, що коли концентрація атомарного водню  $N_H$  не перевищує концентрацію акцепторів  $N_A$  ( $N_H \leq N_A$ ) спостерігається підсилення ефекту пасивації електрично-активних центрів, що приводить до збільшення питомого електричного опору на три порядки, тобто питомий електричний опір становить після пасивації воднем  $\rho = 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  при  $T = 300 K$  [4], а у випадку  $N_H > N_A$  ступінь пасивації прямує до нуля.
3. Отримані результати можна використати в технології вирощування високоомних монокристалів CdTe ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ), як в якості матеріалів для створення електрооптичних модуляторів, оптичних реєструючих середовищ, сенсорів X- та  $\gamma$ -радіаційного випромінювання, підкладок для нанесення тонких плівок методом епітаксії для детекторних матриць інфрачервоного випромінювання, так і фоторефрактивних матеріалів.
4. На основі запропонованої моделі (рис. 2) та використання експериментальних результатів спектрального зміщення максимумів фотолюмінесценції можна оцінювати концентрацію атомарного водню або концентрацію акцепторів.

[12] В.Б. Британ, Д.І. Цюцюра, О.М. Пігур, І.В. Ковальчук, Р.В. Денис, С.Г. Крилюк, Електроніка, 513, 108 (2004).

V.B. Brytan<sup>1</sup>, R.M. Peleschak<sup>1</sup>, A.A. Velchenko<sup>2</sup>, I.P. Kremer<sup>3</sup>, Yu Ugrun<sup>1</sup>

## Electrostatically Deformation Mechanism of Hydrogen Passivation of Electrically Active Centers in CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ Semiconductors

<sup>1</sup>Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University, 24 I. Franko St., Drohobych 82100

E-mail: vbrvian@yandex.ru

<sup>2</sup>East-Ukrainian Volodymyr Dal National University, 20a, kv. Molodezhniy, Lugansk, 91034, Ukraine <sup>3</sup>National university «Lviv politekhnik», street Stepan Banderi st. 12, Lviv, 79000

The model of hydrogen passivation of electrically active centers in CdTe and  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  is proposed in the frame of electrostatically deformation model. It was determined that passivation effect is increased when the concentration of atomic hydrogen  $N_H$  does not exceed the acceptor concentration  $N_A$  ( $N_H \leq N_A$ ), while degree of passivation tends to zero for the case  $N_H > N_A$ .

- [1] Hage-Ali M. and Siffert P. Nucler Instruments and Methods in Physics Rescarch. A 322, 313 (1992).
- [2] J. Hamann, D. Blaß, A. Burchard, C. Casimir, M. Deicher, T. Fils, R. Magerle, V. Oetheimer, C. Schmitz, H. Wolf, Th. Wichert. Journal of Crystal Growth. N 184/185, 1147 (1998).
- [3] П.Г. Кашерининов, А.А. Томасов, ФТП. 42(11), 1391 (2008).
- [4] В.Б. Британ, Р.М. Пелешак, Д.І. Цюцюра, Д.В. Корбутяк, ФХТТ. 10 (1), 41 (2009).
- [5] P. Rudolph, Progr. Cryst. Growth Charact. Mat. 29, 275 (1994).
- [6] P. Chevart, U.El-Hanani, D. Schneider, R. Triboulet, J. Cryst. Growth. 101, 270 (1990).
- [7] М.А. Кривоглаз Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах (Наук. думка, Киев, 1983.).
- [8] Z.S. Rak, S.D. Mahanti, K.C. Mandal, J. Electr. Mater., 38, 1539 (2009).
- [9] X.D. Qu, L.Z. Sun, Y.P. Chen et al., Phys. Lett. A. 373, 373 (2009).
- [10] L. Svob, A. Heurtel, Y. Marfaing, J. Cryst. Growth. 86, 815 (1988).
- [11] M.D. Kim, T.W. Kang, T.W. Kim. App. Surf. Sci. 137, 57 (1999).

PACS numbers: 75.10.Pq, 03.75.Lm, 66.30.Dn

ISSN 1729-4428

R.Ya. Stetsiv, O. Vorobyov

## Phase Diagrams of Ion Conductor

*Institute for Condensed Matter Physics National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Str., Lviv, UA-79011, Ukraine. E-mail: stetsiv@icmp.lviv.ua*

Equilibrium states of one-dimensional ion conductor are investigated on the bases of the lattice model where ions are treated as Pauli particles. The frequency dependencies of single-particle spectral densities are calculated using exact diagonalization technique for the finite ion chain and diagrams of states are obtained analyzing the features of this spectra. The regions of existence of various phases are obtained.

**Keywords:** Pauli particles, ion conductor, spectral density, phase diagrams.

*Стаття поступила до редакції 13.02.2013; прийнята до друку 15.03.2014.*

### Introduction

An important problem of modern physics, which is of great interest from both experimentalists and theorists is to study phenomena in systems with ion and proton conductivity. Attention to these systems is paid due to ever-increasing possibilities of practical applications - as a solid electrolyte in capacitors and batteries, in membranes of fuel cells, in electronics, control and signalling [1] devices for special purposes. Therefore new compounds with high ionic conductivity were synthesized recently in order to find materials stable against chemical and mechanical action and with other specific properties. As an example, we can cite a series of lithium conductive materials synthesized from perovskite structures [2, 3, 4]. Just recently a new superionic crystal  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  which conductivity reaches  $12 \text{ m}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  at room temperature and  $0.41 \text{ m}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  even at  $-30^\circ\text{C}$  is synthesized [5]. The conductivity of ionic conductors is particularly high when a number of ions is much less than a number of positions in a lattice, i.e. when there are vacancies. Therefore a lot of free positions facilitates ion hopping probability from one position to another.

A special class of ionic conductors is represented by crystals, where charge carriers are hydrogen ions (protons). At low temperatures, they are ferroelectric or ferroelastic crystals, but at higher temperatures they undergo transition to superprotonic phase, while the conductivity is increased by several orders of magnitude (among others there are compounds of the general form  $\text{MeHXO}_4$ , where  $\text{M} = \text{Cs, Rb, NH}_4$ ;  $\text{X} = \text{S, Se}$ ). Numerous structural studies have shown that in low-temperature phase the ions (protons) are clearly in the fixed positions, while in high-temperature phase they are

distributed with equal probability between multiple positions in the unit cell. Lattice model are widely used for a theoretical description of ion and proton transport at the microscopic level. They are either based on Fermi statistics [6-10] or on "mixed" Pauli statistics [11-14], which particles are of Bose nature, but they also obey the Fermi rule. Charge transfer process in some superionics occurs along the chain (one-dimensional) structures. Examples are the proton conductor  $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$  [15], some superionic (superprotonic) conductors, in particular  $\text{CsHSO}_4$  [16], coordination polymers like iron oxalate dihydrate  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nanotubes [17], etc.

In this paper, we investigate the equilibrium states of one-dimensional ionic Pauli conductor based on the lattice model, which takes into account the ion hopping, internal modulating field and short-range interactions between ions. Particular attention is paid to the latter, because according to the experimental data [18] and quantum-chemical calculations [19, 20] the short-range interactions are important in real systems and largely determines their behavior. Moreover, in the case of Pauli conductor the short-range interaction is responsible for the transition to the charge density wave (CDW)-state [21]. We investigate the transition from (CDW)-phase to the superfluid (SF)-like phase, which can be considered as analogue of superionic phase and to the Mott insulator (MI)-type phase. The calculations are performed using the exact diagonalization technique. Analyzing the ion single-particle spectral densities and their reconstruction at the change of concentration of ions, we get the state diagram of one-dimensional ionic conductor.

### I. Single-particle spectral densities and regions of existence of the various phases

In previous work [22] the expressions for the spectral densities in different phases were obtained within the random phase approximation in the framework of the two-sublattice hard-core boson model. Their calculations were performed and the shape of spectral densities in different phases was determined. In this paper the spectral density is calculated by exact diagonalization technique for one-dimensional ( $d=1$ ) chain structure. Diagrams of states are constructed basing on analysis of features of these spectra. We take into account the conclusions of studies [12, 13, 22, 23]. In particular, in determining the regions of existence of various phases, we have used the fact that the important property of the spectral density in superfluid (SF) phase is the presence of negative branches (at  $\omega < 0$ ), which merges continuously with the positive branches at the point  $\omega = 0$  (see for example [22, 23]) where the chemical potential  $\mu$  is placed. It is consequence of fact, that in

SF- phase (the phase with the Bose condensate) the chemical potential goes into the Bose excited band. In contrast, in CDW-phase there is a gap between negative and positive branches. Thus we have the splitting of the spectrum into two subbands and therefore modulated state with doubled lattice period. CDW-phase at  $T = 0$ , characterised by the half-filling, exists. The level of the chemical potential  $\mu$  is located in the middle of the gap between the two bands. In Mott insulator state (MI) the commutator spectral density has branches with only one sign. The chemical potential is placed above (or below) the two bands [22]. Described above features can be seen in the Figure 1 where single-particle spectral density are obtained for different phases.

### II. Model and method (exact diagonalization approach)

We consider of the one-dimensional ion conductor as the chain of heavy immobile ionic groups and light ions that move along this chain occupying certain positions. The subsystem of light ions is described with the

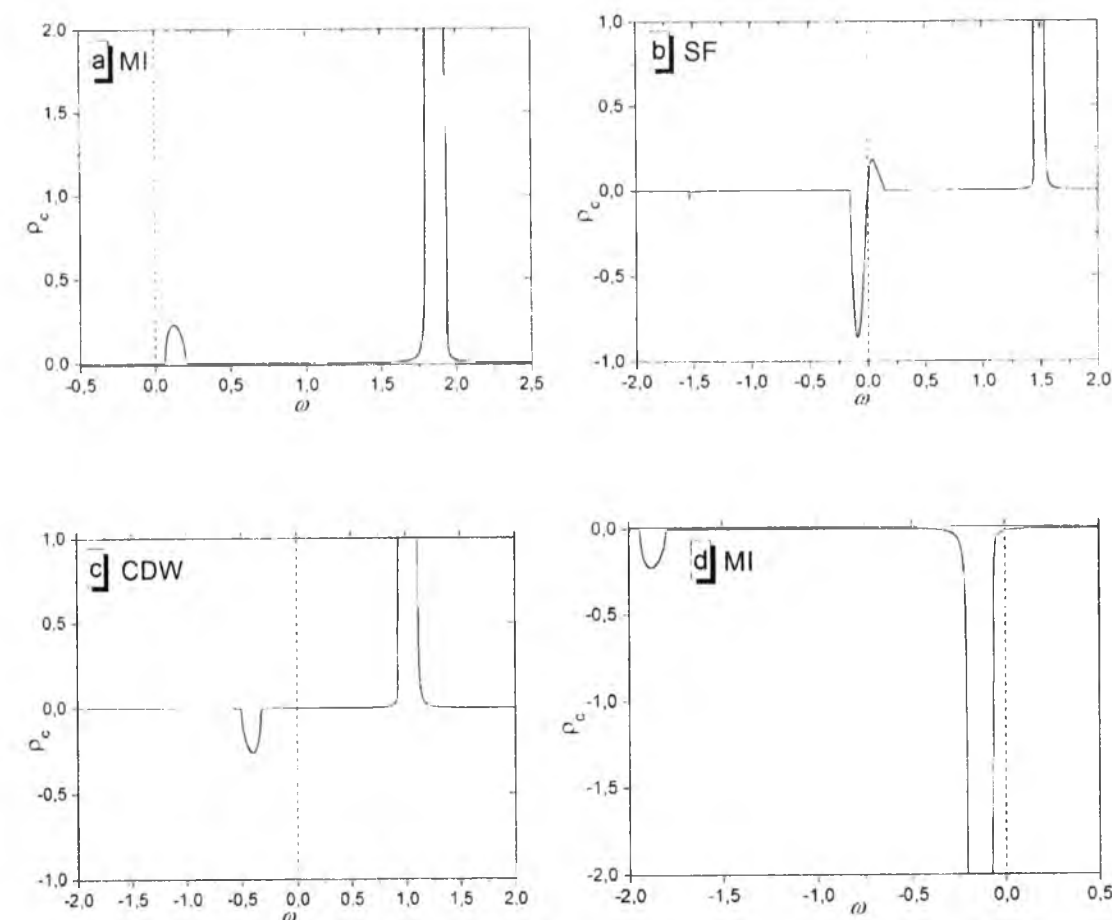


Fig. 1. Boson single-particle spectral density for different phases of two-sublattice hard-core boson model of ionic conductor [22].

following Hamiltonian

$$\hat{H} = t \sum_i (c_i^+ c_{i+1} + c_{i+1}^+ c_i) + V \sum_i n_i n_{i+1} - \mu \sum_i n_i + A \sum_i (-1)^i n_i. \quad (1)$$

This model takes into account the nearest-neighbour ion transfer (with hopping parameter  $t$ ), interaction between ions that occupy nearest-neighbouring positions (with corresponding parameter  $V$ ) and modulating field (parameter  $A$ ). The system is divided into two sublattices under influence of the  $A$  field, which simulates the long-range interactions between the particles, which contributes to the modulation of the spatial distribution of light ions in the so-called ordered phase (the existence of such phases at low temperatures is characteristic features of superionic conductors). In our case  $c_i, (c_i^+)$  are Pauli operators. They describe the process of annihilation (creation) of ion in position  $i$  therefore  $n_i = c_i^+ c_i$  is the occupation number of protons in this position. In this case the model (1) is equivalent to the extended hard-core boson model, i.e. the boson Hubbard model with repulsive interaction between nearest neighbours and infinite on-site repulsion  $U \rightarrow \infty$  [24].

For the chain of  $N$  sites we introduce the many-particle states

$$|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle. \quad (2)$$

The Hamiltonian matrix on the basis of these states is the matrix of the order  $2^N \times 2^N$ . This matrix is diagonalized numerically

$$\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi N} \sum_{j=1}^N \text{Im} \left\langle \left\langle c_j | c_j^+ \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\epsilon} = -\frac{1}{\pi N} \sum_{j=1}^N \text{Im} \left[ \frac{1}{Z} \sum_{pq} A_{pq}^j A_{pq}^{j*} \frac{e^{-\beta\lambda_p - \eta e} e^{-\beta\lambda_q}}{\omega - (\lambda_q - \lambda_p) + i\epsilon} \right], \quad (7)$$

where  $Z = \sum_p e^{-\beta\lambda_p}$ . Spectral densities in (7), obtained

from commutator  $\eta = 1$  (5) and anticommutator  $\eta = -1$  (6) Green's functions respectively, exhibit discrete structure. They consist of some number  $\delta$ -peaks due to the finite size of a cluster (in our calculations the value  $N = 10$  was taken). Therefore we apply the periodic boundary conditions to the cluster and introduce small parameter  $\Delta$  to broaden the  $\delta$ -peaks according to

$$\text{Lorentz distribution } \delta(\omega) \rightarrow \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\omega^2 + \Delta^2}$$

### III. Ion spectral densities and diagram of states

We calculated the spectral density (7) in a wide range of values of the short-range interaction between the ions for different values of temperature and chemical

$$U^{-1} H U = \bar{H} = \sum_p \lambda_p \bar{X}^{pp}, \quad (3)$$

where  $\lambda_p$  are eigenvalues of the Hamiltonian,  $\bar{X}^{pp}$  are Hubbard operators. The same transformation is applied to the creation and annihilation operators

$$U^{-1} c_i U = \sum_{pq} A_{pq}^i \bar{X}^{pq}, \quad U^{-1} c_i^+ U = \sum_{rs} A_{rs}^{i*} \bar{X}^{rs} \quad (4)$$

We construct single-particle Green's function  $G_{i,j} = \left\langle \left\langle c_i | c_j^+ \right\rangle \right\rangle$ , that contains information about single-particle energy spectrum of the system. For Pauli creation and annihilation operators this Green's function can be constructed in two ways, i.e. commutator Green's function

$$\left\langle \left\langle c_i(t) | c_j^+(t') \right\rangle \right\rangle^{(c)} = -i\Theta(t-t') \langle [c_i(t), c_j^+(t')] \rangle \quad (5)$$

and anticommutator Green's function

$$\left\langle \left\langle c_i(t) | c_j^+(t') \right\rangle \right\rangle^{(a)} = -i\Theta(t-t') \langle \{c_i(t), c_j^+(t')\} \rangle. \quad (6)$$

Imaginary part of these Green's functions are the single-particle spectral densities

potential. Experimental studies of some specific crystals [18, 25], and quantum-chemical calculations [19] make it possible to estimate the value of the correlation constant  $V = 3000 \dots 10000 \text{ cm}^{-1}$ , and the value of the transfer parameter  $t = 40 \dots 2500 \text{ cm}^{-1}$ . This shows that in real systems there is a strong correlation between ions, which has a significant impact on the structure and energy spectrum of the system. In our work we have chosen:  $V/t = 0, 1, \dots, 6$ . In the following, we relate all energy parameter, including  $kT$ , to the hopping parameter  $t$ , which is taken as the energy unit.

Analyzing the shape and topology of the calculated frequency-dependent spectral densities at different values of parameters of the model we built the corresponding state diagram. When constructing diagrams we have based on the discussed above features of the spectral density in a one or another phase (see the first chapter).

When the modulating field  $A$  is present, the neighboring positions become nonequivalent and lattice

is divided into two sublattices with the different ion occupancy. Modulating field extends CDW-phase region, whereas the SF phase region decreases. Here we present the phase diagrams at  $T = 0$ . Figure 2 shows the phase diagrams depending on the value of short-range interactions between ions  $V$  and values of modulating field  $A$ . It is shown that in the case of the  $(\mu', V)$  diagram the line of coexistence of SF and MI phases is straight (the value of the chemical potential at which the phase transition take place is proportional to  $V$ ). Unlike the previous case, in the  $(\mu', A)$  diagram the line that separates the CDW and SF phase is straight. For convenience we use the notation  $\mu' = \mu - V$ .

The gap in the spectrum of CDW phase increases with the growth of both parameters  $V$  and  $A$ . Expansion of the gap in the spectrum with increasing  $V$  was obtained in previous studies, but this was done in the case of Fermi statistics, i.e. for the spinless-fermion model [10, 26]. As a whole, the width of the region of CDW phase increases with increasing magnitude of the short-range interaction  $V$  as well as the value of the modulating field  $A$ . When  $V = 0$  its width is directly proportional to the strength of modulating field  $A$  (the lines separating the CDW and SF phases are of the form:  $\mu' = +A$  and  $\mu' = -A$ ). In this regard, the diagram in Figure 2 for  $V = 0$  coincides with the exact diagram obtained analytically for the one-dimensional case (see

[27]), where only the case  $V = 0$  was considered. The exact analytical solution in this case was possible (the Jordan-Wigner transformation that transforms the hard-core boson Hamiltonian into the non-interacting spinless-fermion Hamiltonian for one-dimensional systems was used [28]). Similar studies were performed in the [12].

Figure 3 shows the calculated commutator spectral density for some values of  $\mu'$ , which is related to different phases at  $T = 0$ . The level of chemical potential is placed in the  $\omega = 0$  point. The mean number  $n$  for a given  $\mu$  was calculated according to the spectral

theorem  $n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_a(\omega) d\omega}{e^{\beta\omega} + 1}$ , where  $\rho_a$  - is the anticommutator spectral density (density of states).

Figure 3 (c) refers to the CDW phase, 3 (b) - to the SF phase, when at  $\omega = 0$  negative branch of commutator spectral density merges into positive branch with no gaps between them. Figure 3 (a) corresponds the MI phase. Here chemical potential is placed below the bottom of the lower subband; commutator spectral density has only positive branch. We have shown that at  $T = 0$  the CDW phase is realized only in the case of half-filling ( $n = 1/2$ ), and exists only in the point  $\mu' = 0$  when  $V = 0$  and  $A = 0$ . When anybody of these parameters is different from zero, the region of CDW

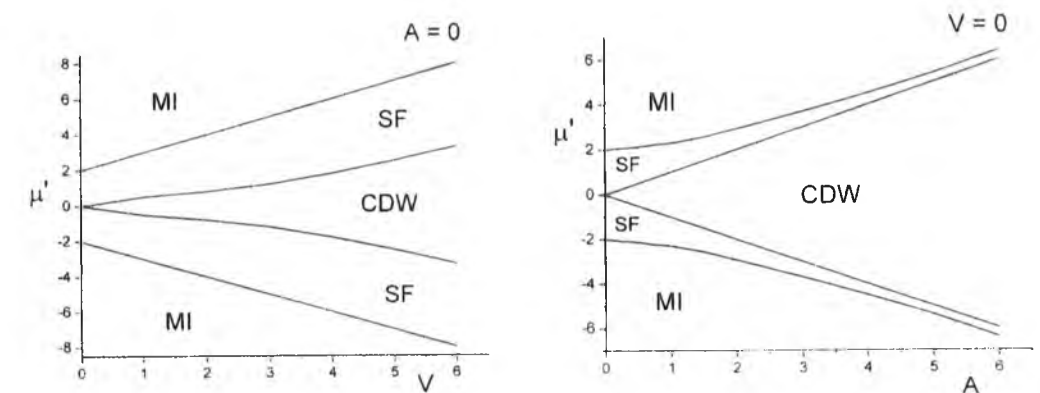


Fig. 2. Diagrams of state of one-dimensional ionic conductor in the  $(\mu', V)$  and  $(\mu', A)$  plains ( $T = 0$ ).

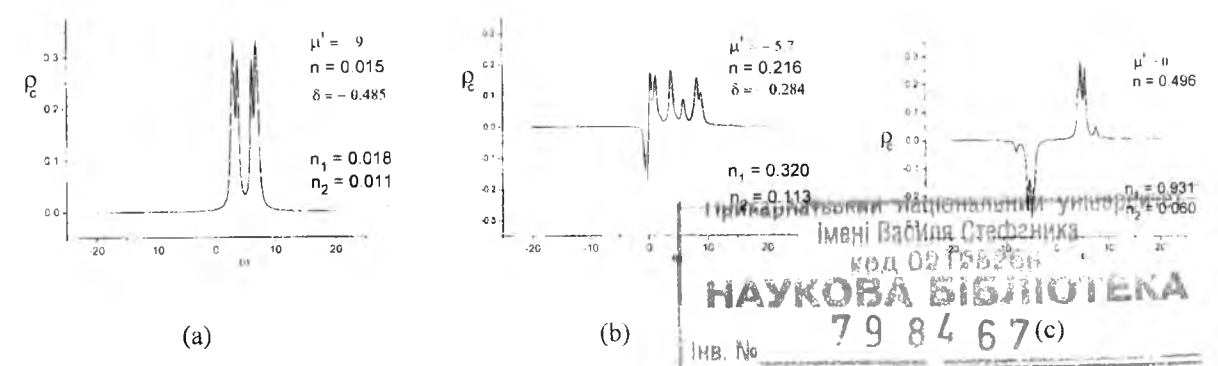


Fig. 3. Commutator single-particle spectral density of one-dimensional ionic conductor for different states at  $T = 0$ ,  $V = 4$ ,  $A = 1$ ,  $t = 1$ ,  $\Delta = 0,25$ . The level of the chemical potential coincides with the point  $\omega = 0$ .



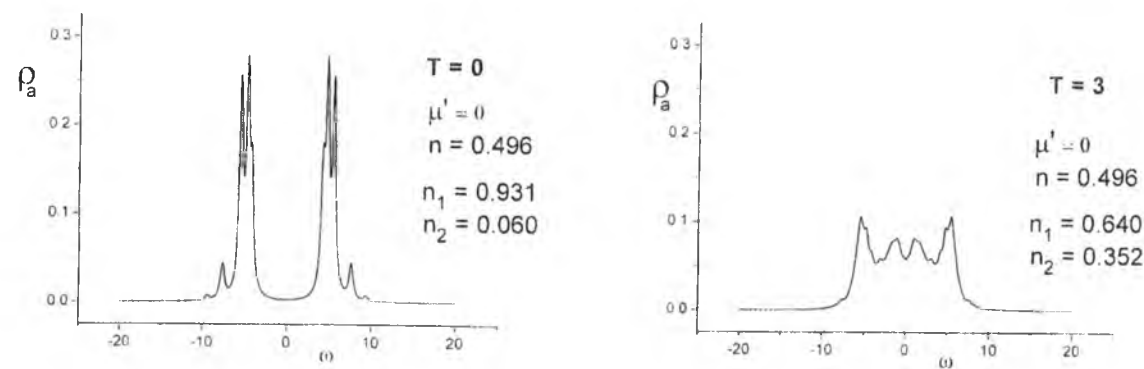


Fig. 4. Closing of the gap in the spectrum of one-dimensional ionic conductor with the increase of temperature. The case of half-filling ( $n = 1/2$ );  $\mu' = 0$ ,  $V = 4$ ,  $A = 1$ ,  $t = 1$ . The level of the chemical potential coincides with the point of  $\omega = 0$ .

phase becomes finite (in the  $\mu'$  coordinates); for example, when  $V = 4$ ,  $A = 0$ , we obtain:  $-1.8 < \mu' < 1.8$

At  $T \neq 0$ , with increasing temperature CDW phase is eroded. We observe the effect of thermal transfer of the insulator-conductor type (the analogue of the so-called Mott transition).

The possibility of such an effect for objects that are studied in this work was shown in [29] and confirmed by numerical calculations [26] for the case when the particles are subjected to Fermi statistics. The effect can be illustrated by temperature changes of the single-particle anticommutator spectral density (density of states) (see Figure 4), calculated based on the formula (7). The gap in the spectrum ( $\rho_a = 0$ ), which occurs at  $T = 0$  at half filling is associated with the charge-ordered state. This is due to the repulsive short-range interactions between the particles, which forms such type of the ground state of the system. At  $T \neq 0$  gap gradually closes.

## Conclusions

The structure of the energy spectrum of one-dimensional ionic conductor is determined by the interaction between the ions, their concentration and

temperature. It is shown by the exact diagonalization method that at  $T = 0$  the short-range repulsive interaction between ions leads to the splitting of the energy spectrum of one-dimensional ionic conductor and the appearance of the gap in the spectrum at the ionic concentration  $n = 1/2$ . At  $T \neq 0$  a gap disappears gradually with increasing temperature. At  $T = 0$  the CDW phase is present only in a half filled state. The width of the CDW phase region (as function of  $\mu$ ) increases with the increase of magnitude of the short-range interaction  $V$  and the value of the modulating field  $A$  (the latter can be associated with an internal field arising from the long-range interactions). The gap in the spectrum of this phase also increases with increasing values of  $V$  and  $A$ . Analyzing the single-particle spectral density  $\rho_c(\omega)$ , calculated numerically for the one-dimensional case, we obtain the boundaries of CDW, SF, MI phase regions at  $T = 0$  for different values of short-range interaction parameter and modulating field.

**Стеців Р.Я.** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу квантової статистики;

**Воробйов О.А.** - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник відділу квантової статистики.

- [11] G. D. Mahan, Phys. Rev. B 14, 780 (1976).
- [12] I.V. Stasyuk, I. R. Dulepa, Condens. Matter Phys. 10, 259 (2007).
- [13] I.V. Stasyuk, I. R. Dulepa, J.Phys. Studies 13, 2701 (2009).
- [14] R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz, Rev. Mod. Phys. 62, 170 (1990).
- [15] A. Pietraszko, J. Goslar, W. Hilczner and L. Szczepanska, J. Molecular Structure 688, 5 (2004).
- [16] G. Lahajnar, R. Blinc, J. Dolinsek, D. Arcon and J. Slak, Solid State Ionics 97, 141 (1997).
- [17] M. Yamada, W. Mingde, I. Honma and Z. Haoshen, Electrochemistry communication 8, 1549 (2006)
- [18] R. Hassan, E.S. Campbell, J. Chem. Phys. 97, 4362 (1992).
- [19] M. Eckert, G. Zundel, J. Phys.Chem. 92, 7016 (1988).
- [20] I.V. Stasyuk, R.Ya. Stetsiv, Yu.V. Sizonenko, Condens. Matter Phys. 5, 685 (2002).
- [21] I.V. Stasyuk, O. Vorobyov, R.Ya. Stetsiv, Ferroelectrics 426, 6 (2012).
- [22] I.V. Stasyuk, O. Vorobyov, Condens. Matter Phys. 16, 23005 (2013).
- [23] C. Menotti, N. Trivedi, Phys. Rev. B 77, 235120 (2008).
- [24] P. Niyaz, R.T. Scalettar, C.Y. Fong, G.G. Batrouni, Phys. Rev. B 50, 363 (1994).
- [25] W. Munch, K.D. Kreuer, U. Traub and J. Maier, Solid State Ionics 77, 10 (1995).
- [26] I.V. Stasyuk, O. Vorobyov, Ferroelectrics 376, 64 (2008).
- [27] I. Hen, M. Iskin, M. Rigol, Phys. Rev. B 81, 064503 (2010).
- [28] E. Lieb, T. Schultz, D. Mattis, Ann. Phys. 16, 407 (1961).
- [29] I.V. Stasyuk, O. Vorobyov, Integrated Ferroelectrics 63, 215 (2004).

Р.Я. Стеців, О. Воробйов

## Фазові діаграми іонного провідника

Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свєцицького 1,  
79011 Львів, Україна, E-mail: stetsiv@ictp.lviv.ua

Досліджено рівноважні стани одновимірного іонного провідника на основі ґраткової моделі в якій іони трактуються як частинки Паулі. Методом точної діагоналізації розраховано частотну залежність одночастинкових спектральних густин для скінченних іонних ланцюжків. На основі аналізу цих спектрів отримано діаграми станів та встановлено області існування різних фаз.

- [1] P. Kumar, S. Yashonath, J. Chem. Sciences, 118, 135 (2006)
- [2] A. Belous, Solid State Ionics 90, 193 (1996).
- [3] A. Belous, J. European Ceramic Society 21, 1797 (2001).
- [4] A. Belous, Ionics 4 (5-6), 360 (1998)
- [5] N. Kamaya, K. Homma, Yu. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Yu. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui, Nature Materials 10, 682 (2011).
- [6] W. Salcjsda, N.A. Dzhavadov, Phys. Stat. Sol. (b) 158, 119 (1990).
- [7] I.V. Stasyuk, N. Pavlenko, B.Hilczner, Phase Transitions 62, 135 (1997).
- [8] V. V. Krasnogolovets, P. M. Tomchuk, Phys. Stat. Sol. (b) 130, 807 (1985).
- [9] I.V. Stasyuk, O. Vorobyov, B. Hilczner, Solid State Ionics 145, 211 (2001).
- [10] I.V. Stasyuk, O. Vorobyov, Phase Transitions 80, 63 (2007).

Д.В. Кондрюк<sup>1</sup>, В.М. Крамар<sup>1</sup>, І.Я. Петрик<sup>2</sup>

## Концентраційно-розмірні залежності енергії полярону в наноплівках $Al_xGa_{1-x}As/GaAs/Al_xGa_{1-x}As$

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, м. Чернівці, Україна, 58012; e-mail: v.kramar@chnu.edu.ua  
<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна.

У наближенні діелектричного континууму методом функцій Гріна досліджено вплив просторового обмеження та взаємодії з оптичними фононами на величину енергії полярону у квантовій ямі скінченної глибини. На прикладі наноплівки – плоскої наногетероструктури з квантовою ямою на основі подвійного гетеропереходу  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ , обчислено енергії зв'язку електронного й діркового поляронів при різних значеннях її товщини та різних концентраціях ( $x$ ) бар'єрного матеріалу. Показано, що зміна  $x$  впливає на енергію зв'язку полярону в ультратонких (до 50 нм) плівках, де її значення формуються переважно взаємодією носія з інтерфейсними фононами.

**Ключові слова:** наногетеросистема, квантова яма, електрон-фононна взаємодія, полярон.

Стаття постушла до редакції 12.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Розвиток технологій одержання надзвичайно тонких шарів контактуючих кристалів дав можливість створення низьковимірних напівпровідникових структур, а на їх основі – швидкодіючих транзисторів, електрооптичних перемикачів, приймачів і джерел випромінювання, а також приладів спітроніки [1-6].

Поява таких структур викликала активні дослідження їх властивостей, що привело до створення новітніх ефективних теоретичних моделей, які пояснюють спостережувані або прогноують нові явища, пов'язані з особливостями руху квазічастинок та їх взаємодії, спричинених наявністю просторових обмежень [7-15].

Серед напівпровідникових сполук, які досліджуються на предмет їх придатності для створення наногетероструктур з потрібними властивостями, гетероперехід  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  є найвідомішим. Проте до цих пір зберігається стійкий інтерес до поглибленого вивчення фізичних властивостей низьковимірних наносистем на його основі [16-18] та їх використання для створення новітніх електронних, оптикоелектронних, квантовооптичних і т.п. приладів [19-24]. Зокрема, встановлено можливість тюнінгу енергетичного спектра 2D-електронів у квантових ямах (КЯ)  $GaAs$  з бар'єрними шарами  $Al_xGa_{1-x}As$ . Такий тюнінг може бути використаний, наприклад, для створення

квантових каскадних лазерів або фотодетекторів [25], а забезпечити його можна шляхом зміни товщини або висоти бар'єра [26], яка визначається складом бар'єрного матеріалу. З огляду на це виглядає актуальною задача дослідження змін енергетичних спектрів квазічастинок у плоских наногетероструктурах з одиночною КЯ – наноплівках (НП) зі змінами їх товщини та складу бар'єрного матеріалу.

Теоретичні засади і метод теоретичного дослідження впливу просторових обмежень та ефективності взаємодії електронних станів з поляризаційними оптичними коливаннями на енергію основного енергетичного рівня електрона у НП висвітлено у роботах [14, 15]. На його основі можна здійснити розрахунок енергетичного спектра електрона у НП різної товщини. Концентраційні залежності енергії електрона у НП  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs/Al_xGa_{1-x}As$  не досліджувалися.

У цій статті наведено результати розрахунку залежності енергії основного стану електрона та дірки у своїх КЯ від товщини  $a$  НП  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs/Al_xGa_{1-x}As$  з різною концентрацією алюмінію  $x$  в бар'єрному середовищі. Проаналізовано залежності від указаних параметрів парціальних внесків станів з дискретної та континуальної ділянок спектра у величину енергії зв'язку полярону, утвореного взаємодією носія з просторово обмеженими (L0) у ямному матеріалі і напівобмеженими (L1) – у бар'єрному, а також

інтерфейсними (I) поздовжніми поляризаційними оптичними фононами. Показано, що для розрахунку енергії зв'язку відповідного полярону у НП товщиною понад 10 (5) нм необхідно враховувати усі стани з дискретної та континуальної частин енергетичного спектра електрона (дірки), а зміна складу бар'єрного матеріалу впливає на її величину в ультратонких (до 50 нм) плівках, де її значення формуються переважно взаємодією носія з інтерфейсними фононами.

### 1. Модель і метод розрахунку

Розглядається електрон, що майже вільно рухається всередині КЯ, утвореної двома послідовними гетеропереходами  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ , розміщеними у площинах  $z = \pm a/2$  декартової системи координат.

Сполуки  $GaAs$  та  $AlAs$  мають близькі значення періодів ґратки  $a_0$  (5,653 і 5,661 Å, відповідно), а також діелектричних проникностей  $\epsilon_0$  (13,18 і 10,06) та  $\epsilon_p$  (10,89 і 8,16) [27]. Це дає підстави вважати гетероперехід ненапруженим і нехтувати його самополяризацією, а КЯ прямокутною. Значення енергії носія у станах з дискретної частини спектра визначається співвідношенням

$$E_n^{(p)}(\vec{k}_\perp) = E_n^{(p)} + \frac{\hbar^2 k_\perp^2}{2m_p^{(0)}} \quad (1)$$

де  $\vec{k}_\perp = (k_x, k_y)$  – поперечна до напрямку росту НП компонента квазіімпульсу, що визначає стан руху носія у площині НП, а  $m_p^{(0)}$ ,  $m_p^{(1)}$  – ефективна маса електрона ( $p = e$ ) або дірки ( $p = h$ ), відповідно, в ямному (0) чи бар'єрному (1) середовищі. Без урахування взаємодії з фононами енергія носія на  $n$ -му рівні ( $E_n^{(p)}$ ) у КЯ скінченної глибини  $V_p$

знаходиться з рівняння

$$\text{tg} \pm 1 \left( \frac{a}{2} \sqrt{\frac{2m_p^{(0)} E_n^{(p)}}{\hbar}} \right) = \pm \sqrt{\frac{m_p^{(0)} (V_p - E_n^{(p)})}{m_p^{(1)} E_n^{(p)}}} \quad (2)$$

де знак у правій частині вибирається залежно від симетрії станів – плюс у випадку симетричних (непарні  $n$ ) та мінус – у антисиметричних (парні  $n$ ). Глибина КЯ  $V_p$ , енергія напівобмежених фононів  $\Omega_{L,1}$  та значення ефективної маси носія у бар'єрному середовищі визначаються концентрацією алюмінію  $x$ :

$$V_p = A_p \cdot (1,115x + 0,37x^2) \text{ (eV)},$$

$$\Omega_{L,1} = 36,25 + 1,83x + 17,12x^2 - 5,11x^3 \text{ (meV)},$$

$$m_e^{(1)} = (0,067 + 0,083x)m_e,$$

$$m_h^{(1)} = (0,62 + 0,14x)m_e.$$

де  $m_e$  – маса спокою електрона;  $A_e = 0,6$  і  $A_h = 0,4$ .

Електрон-фононна взаємодія (ЕФВ) змінює енергію носія у КЯ. Для її обчислення можна використати метод функцій Гріна. Згідно із загальною теорією методу [28], енергія електрона, що взаємодіє з фононами, визначається полюсом фур'є-образу функції Гріна

$$G(\vec{k}, E) = [E - E_n(\vec{k}_\perp) - M(\vec{k}, E)]^{-1} \quad (3)$$

де  $\vec{k} = (\vec{k}_\perp, k_z)$  – повний квазіімпульс носія у стані з енергією  $E(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_\perp)$ , а  $M(\vec{k}, E)$  – масовий оператор, який враховує вказану взаємодію.

За умови слабого електрон-фононного зв'язку, що виконується у досліджуваних наносистемах, можна використати однофононне наближення, подавши масовий оператор у вигляді

$$M(\vec{k}, E) = \sum_{\Lambda, \vec{q}_\perp} \frac{|F_{11}^{\Lambda(d)}(\vec{q}_\perp)|^2}{E - E_1(\vec{k}_\perp + \vec{q}_\perp) - \Omega_\Lambda(\vec{q}_\perp)} + \sum_{n \geq 2} \sum_{\Lambda, \vec{q}_\perp} \frac{|F_{1n}^{\Lambda(d)}(\vec{q}_\perp)|^2}{E - E_n(\vec{k}_\perp + \vec{q}_\perp) - \Omega_\Lambda(\vec{q}_\perp)} + \int_0^\infty dk_z \sum_{\Lambda, \vec{q}_\perp} \frac{|F_{1k_z}^{\Lambda(c)}(\vec{q}_\perp)|^2}{E - E(\vec{k}_\perp + \vec{q}_\perp, k_z) - \Omega_\Lambda(\vec{q}_\perp)} \quad (4)$$

Тут перший доданок описує взаємодію основного стану електрона з усіма гілками фононів ( $\Lambda$  – індекс гілки) через стани виключно основної мінізони у КЯ, а другий та третій – за участі вищих станів дискретної ( $d$ ) і континуальної ( $c$ ) частин спектра, відповідно;  $F_{1n}^{\Lambda(d)}$  та  $F_{1k_z}^{\Lambda(c)}$  – функції, що описують ці взаємодії;  $\vec{q} = (\vec{q}_\perp, q_z)$  і  $\Omega_\Lambda(\vec{q}_\perp)$  –

квазіімпульс і енергія фонона [15].

Масовий оператор (4) записаний для системи при абсолютному нулі, а тому враховує ЕФВ виключно з віртуальними фононами, яка спричиняє зсув основного стану в бік малих енергій. Тоді величину  $E = E_n(\vec{k}_\perp) + M(\vec{k}, E)$  можна вважати енергією зв'язаного електрон-фононного стану (полярону). Починаючи відлік енергії від дна найнижчої мінізони

вільного носія у КЯ, знаходимо енергію зв'язку полярону

$$\Delta = -M(\vec{k}_\perp = 0, E = E_1) \quad (5)$$

Згідно (4), енергія зв'язку полярону подається [15] у вигляді суми

$$\Delta = \Delta_{L0} + \Delta_{L1} + \Delta_I \quad (6)$$

парціальних внесків  $\Delta_{L0}$ ,  $\Delta_{L1}$  і  $\Delta_I$ , зумовлених взаємодією з обмеженими (L.0), напівобмеженими (L.1) та інтерфейсними (I) фононами, відповідно.

Значення кожної з цих величин формується взаємодією носія з фононами через стани основної та усіх вищих зон дискретної і континуальної частин спектра. Формули для обчислення цих величин отримані у рамках метода функцій Гріна і наведені в роботах [14, 15].

Внески кожного з указаних механізмів ЕФВ у величину енергії зв'язку полярону змінюються зі зміною товщини НП і, очевидно, можуть виявитися залежними від складу бар'єрного середовища. Завдання цієї статті полягало у дослідженні такої

залежності у НП GaAs в бар'єрному середовищі  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

## II. Результати розрахунку

Конкретні розрахунки здійснено для НП  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  при низьких температурах (формально, при  $T = 0$  К) і значеннях  $x$ , рівних 0,2;

0,3 та 0,4. Результати розрахунків залежності енергії носія від товщини НП  $a = Na_0$  ( $N$  – кількість шарів GaAs у НП), свідчать, що при її збільшенні енергії рівнів розмірного квантування у КЯ зменшуються, а їх кількість – зростає (рис. 1). При  $a < 20$  нм ( $N \leq 35$ ) для електрона та  $a < 10$  нм ( $N \leq 17$ ) – для дірки, зі збільшенням  $x$  кількість рівнів у КЯ та значення їх енергії суттєво зростають. Це пояснюється тим, що при збільшенні  $x$  зростає глибина КЯ та зменшується

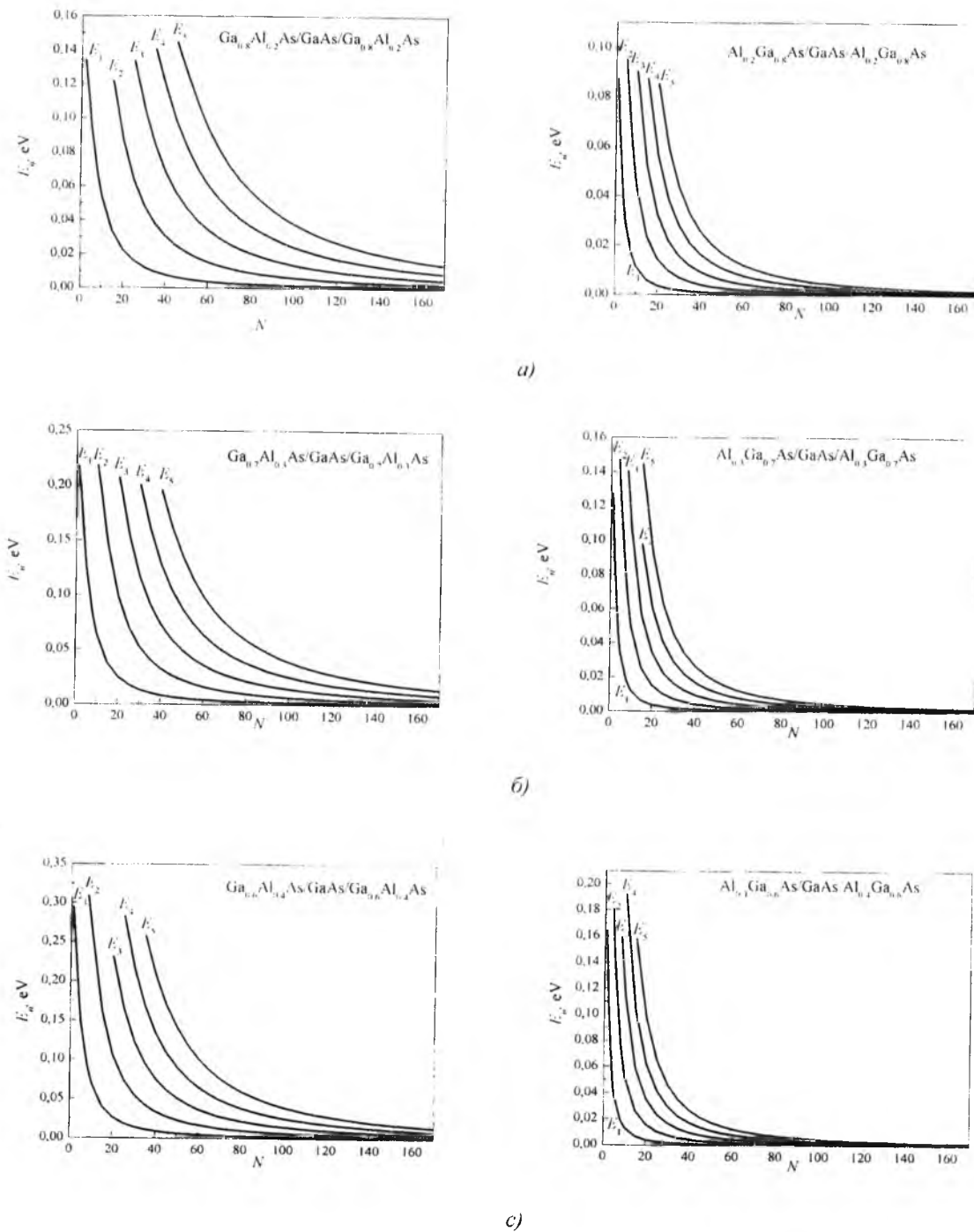


Рис. 1. Залежність енергії мінірівнів електрона (e) та дірки (h) у КЯ від товщини НП  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}/\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $N$  – кількість шарів GaAs) при значеннях концентрації  $x$ : а) – 0,2; б) – 0,3; в) – 0,4.

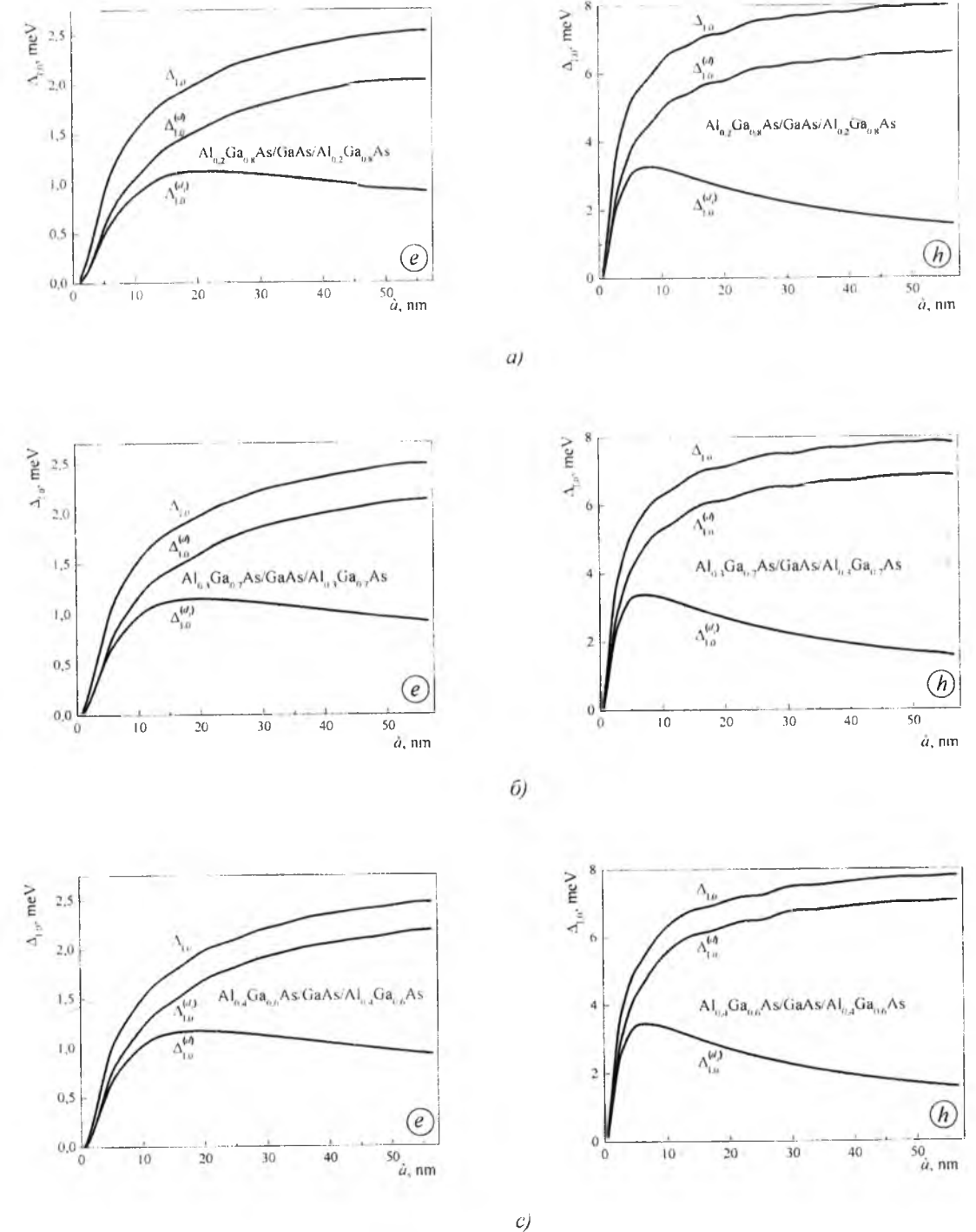


Рис. 2. Залежність від товщини НП  $a$  парціального внеску  $\Delta_{L0}$ , викликаного взаємодією з обмеженими фононами, при значеннях концентрації  $x$ : а) – 0,2; б) – 0,3; в) – 0,4.

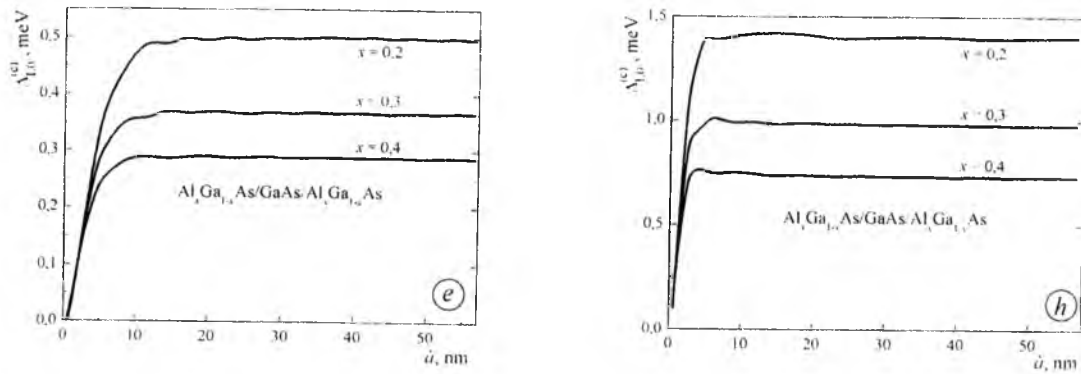


Рис. 3. Характер змін внеску континуальних станів у величину парціального внеску  $\Delta_{L0}$ , викликаного взаємодією з обмеженими фононами при змінах товщини НП  $a$  та концентрації  $x$ .

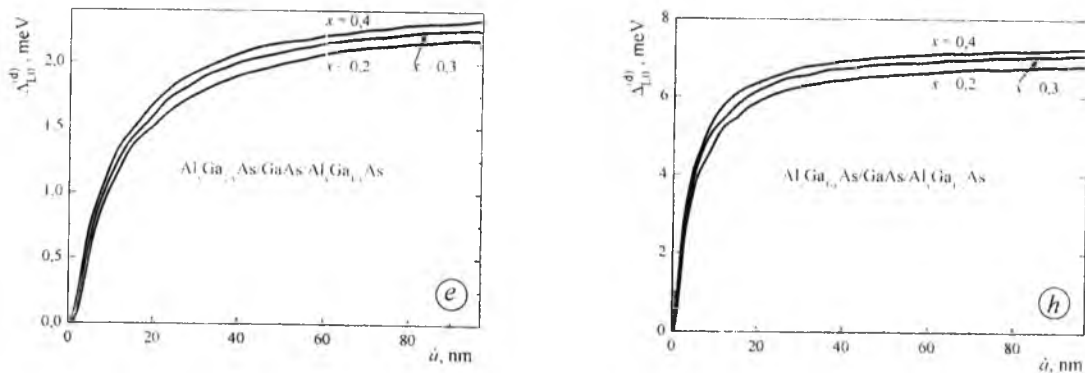


Рис. 4. Характер змін внеску станів дискретної частини спектра у величину парціального внеску  $\Delta_{L0}$ , викликаного взаємодією з обмеженими фононами при змінах товщини НП  $a$  та концентрації  $x$ .

енергія носія в бар'єрному середовищі внаслідок збільшення його ефективної маси.

Залежність енергії рівнів електрона у КЯ від величини  $x$  стає істотно слабшою у НП товщиною понад 34 нм ( $N > 60$ ) внаслідок послаблення впливу бар'єрного середовища на його стан у ямному матеріалі. Для дірки це настає значно раніше – при  $a \geq 17$  нм ( $N > 30$ ).

Залежності від товщини НП парціального внеску  $\Delta_{L0}$ , викликаного взаємодією електрона і дірки з обмеженими фононами, а також зміни його складових, зумовлених ЕФВ за участі тільки основного стану ( $\Delta_{L1}^{(d)}$ ) та усіма станами дискретної ( $\Delta_{L1}^{(d)}$ ) і континуальної ( $\Delta_{L1}^{(c)}$ ) частин енергетичного спектра носія у відповідній КЯ показані на рис. 2.

Видно, що ця взаємодія спричиняє зміщення дна основної мінізони у бік менших енергій. Внесок  $\Delta_{L1}^{(d)}$  у енергію зв'язку електронного полярону є домінуючим при  $a < 20$  нм (діркового – при  $a < 10$  нм); величина його стрімко зростає при збільшенні товщини НП приблизно до 15 (7,5) нм, а потім повільно зменшується. Швидкість зростання внеску  $\Delta_{L1}^{(d)}$  тим більша, чим більша концентрація  $x$ . Така його поведінка пояснюється явною залежністю функції зв'язку електрона з L0-фононами від  $a$  [14] та, неявною – від  $x$  (через зміну квазіімпульсу електрона, величина якого залежить від енергії основного рівня).

Взаємодія з L0-фононами за участі збуджених станів дискретної частини спектра електрона (дірки) приводить до зростання енергії зв'язку полярону тим більшого, чим більша товщина НП. Так, при  $a > 50$  нм сумарний внесок станів дискретної частини електронного спектра  $\Delta_{L1}^{(d)}$  перевищує внесок від станів основної мінізони  $\Delta_{L1}^{(c)}$ . За однакової ширини КЯ електрона і дірки, густина станів останньої більша, тому для дірки нерівність  $\Delta_{L1}^{(d)} > \Delta_{L1}^{(c)}$  виконується раніше – при  $a > 25$  нм.

Величина  $\Delta_{L1}^{(d)}$ , як і  $\Delta_{L1}^{(c)}$ , також зростає при збільшенні товщини НП і тим швидше, чим більша концентрація розчину  $Al_xGa_{1-x}As$ . Це пояснюється залежністю від  $x$  як значень енергій мінірівнів у КЯ, так і їх кількості.

Зі збільшенням товщини НП зростає також і вплив станів континуальної частини енергетичного спектра носія у КЯ. У НП товщиною понад 10 (5) нм їх внесок  $\Delta_{L1}^{(c)}$  у енергію електронного (діркового) полярону становить 15-25% величини  $\Delta_{L1}^{(d)}$ ; разом з внеском станів дискретної частини спектра  $\Delta_{L1}^{(d)}$ , він формує величину

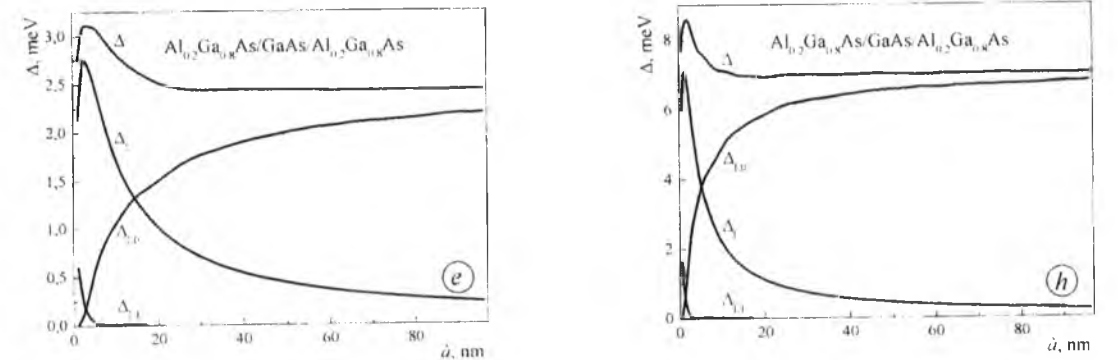
$$\Delta_{L1,0} = \Delta_{L1,0}^{(d)} + \Delta_{L1,0}^{(c)}$$

Отже, парціальний внесок у величину енергії полярону, зумовлений взаємодією носія з обмеженими фононами, є монотонною, нелінійно

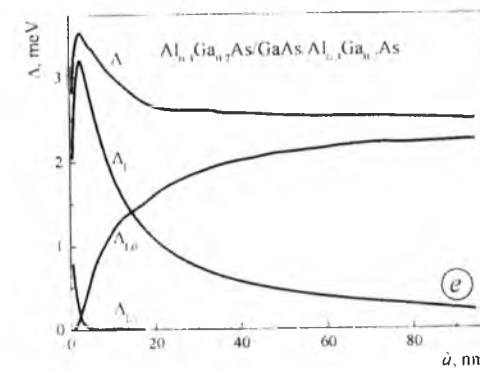
зростаючою функцією товщини НП. Швидкість зростання цієї функції найбільша в області  $a < 20$  нм для електрона ( $a < 10$  нм – для дірки), а її залежність від концентрації  $x$  – немонотонна. Збільшення  $x$  приводить до зростання величини  $\Delta_{L1,0}^{(d)}$  (рис. 2); парціальний внесок континуальних станів при цьому зменшується (рис. 3). Як наслідок, при збільшенні  $x$  сумарна величина парціального внеску взаємодії електрона (дірки) з обмеженими фононами у плівках товщиною до 10 (5) нм зростає, а при більших

товщинах – зменшується (рис. 2, рис. 4). У НП товщиною понад 50 нм величина  $\Delta_{L1,0}$  перестає бути чутливою до зміни  $x$  і виходить на насичення, наближаючись при  $a \geq 100$  нм до значення 2,9 меВ (8,8 меВ), характерного для енергії електронного (діркового) полярону у масивному кристалі GaAs.

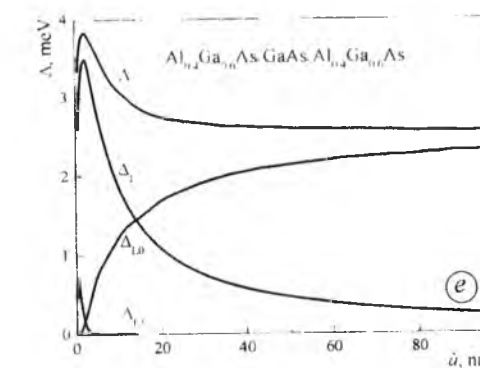
Вплив зміни товщини НП та складу бар'єрного матеріалу на величину парціальних внесків, викликаних взаємодією електрона (дірки) з напівобмеженими та інтерфейсними фононами, природно, може спостерігатися в інтервалі товщин до



a)



b)



c)

Рис. 5. Залежність від товщини НП  $a$  парціальних внесків ( $\Delta_{L0}$ ,  $\Delta_{L1}$ ,  $\Delta_{L1}$ ) та сумарного значення енергії полярону ( $\Delta$ ) при значеннях концентрації  $x$ : а) – 0,2; б) – 0,3; в) – 0,4.

5 (2.5) і 60 (30) нм. відповідно (рис. 5).

Хвильова функція основного стану носія у КЯ симетрична, тому він взаємодіє тільки з симетричною гілкою І-фононів. Взаємодія з ними через стани вищих мінізон дискретної частини спектра дає внесок, що не перевищує 5% від  $\Delta_1^{(d_1)}$ , а внесок станів континуальної частини спектра нехтовно малий. Збільшення концентрації алюмінію в бар'єрному середовищі посилює взаємодію з І-фононами внаслідок зростання їх енергії та величини функції електрон-фононного зв'язку, оскільки при цьому збільшується різниця між величинами діелектричних проникностей ямного та бар'єрного середовищ.

Величина  $\Delta_{L1}$  також формується взаємодією напівобмежених фононів зі станами основної мінізони: сумарний внесок міжзонних взаємодій за участі вищих станів дискретної частини спектра малий порівняно з  $\Delta_{L1}^{(d_1)}$ , а через континуальні стани

$(\Delta_{L1}^{(c)})$  – не перевищує 1% від  $\Delta_{L1}^{(d_1)}$ .

Величини  $\Delta_1$  і  $\Delta_{L1}$  стрімко зменшуються при зростанні товщини НП. При цьому залежність від  $a$  величини  $\Delta_{L1}$ , на відміну від  $\Delta_1$ , виявляється монотонно спадною, а її початкові значення – значно менші, ніж у  $\Delta_1$ . На відміну від  $\Delta_1$  та  $\Delta_{L1}$ , внесок L1-фононів зменшується при збільшенні концентрації  $x$ . Це пояснюється зростанням глибини КЯ і відповідним зменшенням ймовірності проникнення у

бар'єрне середовище, а тому – зменшенням функції зв'язку носія з цими фононами.

## Висновки

З наведених результатів теоретичних розрахунків випливає, що у надтонких (30 ... 60 нм) плівках величина енергії зв'язку полярону формується переважно взаємодією носія з І-, а при більших значеннях їх товщини – з L0-фононами. За суттєвого збільшення товщини НП (понад 100 нм) вплив І-фононів зменшується до нуля, а величина  $\Delta_{L0}$  наближається до значення, характерного для масивного GaAs. Така поведінка цілком зрозуміла, оскільки зі збільшенням товщини НП ймовірність знаходження електрона (дірки) на межах гетеропереходу зменшується, а в області квантової ями – зростає. Зміна складу бар'єрного матеріалу впливає на величину енергії зв'язку електронного та діркового поляронів в ультратонких (до 50 нм) плівках, де її значення формується переважно взаємодією носія з інтерфейсними фононами.

**Кондрюк Д.В.** – аспірант;  
**Крамар В.М.** – доктор фізико-математичних наук, доцент;  
**Петрик І.Я.** – кандидат технічних наук, доцент.

- [1] E.L. Ivchenko, G.E. Pikus. Superlattices and other. Heterostructures: Symmetry and Optical Phenomena (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [2] Е.Л. Ивченко. Оптика квантовых ям и сверхрешеток. Гл. 3. в: Оптика наноструктур, под. ред. А.В. Федорова (Недра, СПб., 2005).
- [3] И.И. Засавицкий, Д.А. Пашкеев, А.А. Мармалюк, Ю.Л. Рябоштан, Г.Т. Микаелян, Квантовая электроника 40(2), 95 (2010).
- [4] V. Shchukin, N.N. Ledentsov, D. Bimberg. Epitaxy of Nanostructures (Springer, Berlin, 2004).
- [5] A.B. Krysa, J.S. Roberts, R.P. Green, L.R. Wilson, H. Page, M. Garcia, J.W. Cockburn, J. Crystal Growth, 272(1-4), 682 (2004).
- [6] M.J. Manfra. Molecular Beam Epitaxy of Ultra-High Quality AlGaAs/GaAs Heterostructures: Enabling Physics in Low-Dimensional. Electronic Systems arXiv: 1309.2717 (2013).
- [7] L. Wendler, R. Pechstedt, Phys. stat. sol. (b), 141, 129 (1987).
- [8] K. Huang, B.F. Zhu, Phys. Rev. B, 38(18), 13377 (1988).
- [9] N. Mori, T. Ando, Phys. Rev. B, 40(9), 6175 (1989).
- [10] G.Q. Hai, F.M. Peeters, J.T. Devreese, Phys. Rev. B, 48(7), 4666 (1993).
- [11] A. Thilagam, J. Singh, Appl. Phys. A, 62, 445 (1996).
- [12] Н.В. Ткач, Р.Б. Фартушинский, ФТТ, 45(7), 1284 (2003).
- [13] V.I. Voichuk, V.A. Vorusevych, I.S. Shevchuk, J. Optoelect.&Adv. Mater. 10(6), 1357 (2008).
- [14] В.М. Крамар, Журн. фіз. досліджень. 12(4), 4602 (2008).
- [15] М.В. Ткач, В.М. Крамар, УФЖ, 53(8), 812 (2008).
- [16] S. Rekaaya, L. Bouzaïene, L. Sfaxi, M. Hjiri, S. Contreras, J.L. Robert, H. Maaref, Phys. stat. sol. (a), 2002(4), 602 (2005).
- [17] C. Rössler, T. Feil, P. Mensch, T. Ihn, K. Ensslin, D. Schuh, W. Wegscheider, New Journal of Physics 12, 043007 (2010).
- [18] S. Zybelle, H. Schneider, S. Winnerl, M. Wagner, K. Köhler, M. Helm, Appl. Phys. Lett. 99(4), 041103 (2011).
- [19] W. Lu, N. Li, S.C. Shen, Y. Fu, M. Willander, In: 25th International Conference on Infrared and Millimeter Waves (12-15 Sept., Beijing, China, 2000), p. 37.
- [20] С. Круковський, Б. Коман, Н. Струхляк, Вісник Львів. Ун-ту: Серія фізична 38, 276 (2005).

- [21] Д.М. Заячук, С.І. Круковський, І.О. Мрихін, О.І. Іжнін, Д.Л. Вознюк, Фізика і хімія твердого тіла 6(4), 661 (2005).
- [22] T. Sarkar, S.K. Mazumder, IEEE Transition Electron Devices, 54(3), 589 (2007).
- [23] A. Weerasekara, S. Matsik, M. Rinzan, A.G. Perera, M. Buchanan, H.C. Liu, G. Winckel, A. Stintz, S. Krishna, Optics Letters 32(10), 1335 (2007).
- [24] V. Dimastrodonato, L.O. Mereni, R.J. Young, E. Pelucchi, Journal of Crystal Growth 312(21), 3057 (2010).
- [25] W. Trzeciakowski, B.D. McCombe, Appl. Phys. Lett. 55(9), 891 (1989).
- [26] Q.X. Zhao, S. Wongmanerod, M. Willander, P.O. Holtz, E. Selvig, B.O. Fimland, Phys. Rev. B, 62(16), 10984 (2000).
- [27] S. Adachi, J. Appl. Phys. 58(3), R1 (1985).
- [28] М.В. Ткач, Квазічастинки у наногетеросистемах. Квантові точки і дроти (Видавництво ЧНУ ім. Ю. Фельковича, Чернівці, 2003).

D.V. Kondryuk<sup>1</sup>, V.M. Kramar<sup>1</sup>, I.Ya. Petryk<sup>2</sup>

## Concentration and Size Dependences of a Polaron Binding Energy in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Nanolayers

<sup>1</sup>Chernivtsi National University, 2 Kotsyubynsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15 Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine

On approximation of dielectric continuum by Greene's function method, it is researched the influence of three-dimension constraints and interaction with optical phonons on the value of polaron energy in the quantum well of finite depth. For example nanolayer – a plane nanoheterostructure of quantum well, the binding energy of electron and hole polarons at different its values of thickness and different concentrations ( $x$ ) of barrier material is calculated by of double heterojunction  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ . It is shown that the change in  $x$  affects on binding energy of the polaron in ultra-thin (50 nm) layers, where its value is formed mainly by interaction of the carrier and interface phonons.



УДК 544.77.023.5:544.18

ISSN 1729-4428

М.І. Теремінська

## Частоти нормальних коливань адсорбційних комплексів молекулярного кисню на грані Si(111), розраховані в кластерному наближенні

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйки НАН України, вул. Ген. Наумова, 17, 03164, Київ, Україна  
тел. (044)422-96-32, [terebinska\\_m.i@bigmir.net](mailto:terebinska_m.i@bigmir.net)

Методом теорії функціоналу густини (B3LYP, 6-31G\*\*) в кластерному наближенні розглянуто будову молекулярного адсорбційного комплексу молекули O<sub>2</sub> на грані Si(111) та продуктів його подальшого перетворення аж до утворення SiO<sub>4</sub> – тетраедра. Проведено порівняння теоретично розрахованих ІЧ-спектрів адсорбційних структур з відомими з літератури експериментальними даними.

**Ключові слова:** поверхня кремнію, адсорбція кисню, інфрачервоні спектри, метод теорії функціоналу густини, кластерний підхід.

Стаття поступила до редакції 23.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Вивченню властивостей поверхні силіцію та особливостям перебігу реакції її окиснення молекулярним киснем присвячена велика кількість робіт [1-4], оскільки саме аморфний діоксид силіцію, що при цьому утворюється, є важливим функціональним елементом більшості мікроелектронних пристроїв. Дані щодо енергетики реакції окиснення поверхні кристалічного силіцію отримані як експериментально, так і розраховані теоретично, дозволяють оптимізувати технологічні схеми вирощування плівок SiO<sub>2</sub> (0,5 < x ≤ 2). Також ця реакція відіграє вирішальну роль при вивченні механізмів і швидкостей взаємодії індивідуальних молекул газової фази з твердотілою поверхнею напівпровідників та металів, оскільки її можна вважати модельною. Тільки результати детального дослідження окремих стадій такої взаємодії на атомному рівні (фізична адсорбція, хемосорбція, дисоціація, дифузія і десорбція) можуть скласти наукове підґрунтя практичного використання реакцій за участю атомів твердотілої підкладки. За останній час накопчено особливо великий масив експериментальних даних відносно просторової структури адсорбційних комплексів (АК) молекулярного та атомарного кисню на поверхні силіцію [1-4]. Серед них чільне місце займають дані ІЧ-спектроскопії, за допомогою яких можна отримати тільки частоти нормальних коливань та їх інтенсивності. Трактуювання одержаних результатів із залученням відомостей відносно форми нормальних

коливань передбачає використання певних моделей АК. Значну допомогу в інтерпретації ІЧ-спектрів, яка дозволяє зробити більш-менш однозначні висновки щодо структури АК можуть надати квантово-хімічні розрахунки високого рівня. Квантова хімія відкриває нові можливості вивчення хімічних реакцій на поверхні твердого тіла, оскільки за допомогою відповідних розрахунків можна визначити переважну більшість параметрів їх механізму, серед яких чільне місце мають дані відносно хімічного оточення адсорбованих молекул та продуктів їх перетворення на поверхні твердого тіла та в його об'ємній фазі. Особливої уваги заслуговують пояснення щодо причин і величин зсувів характерних частот коливань атомів в залежності від хімічного оточення, для чого не достатньо лише якісних суджень, а потрібен теоретичний розрахунок форми нормальних коливань і їх частот.

### 1. Методи

Частоти нормальних коливань АК молекули O<sub>2</sub> на грані Si(111) були розраховані методом теорії функціоналу густини [5] в розширеному базисі 6-31G\*\* із залученням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP [6] з використанням програмного модуля PC GAMESS [7].

Грань Si(111) моделювалась кластером Si<sub>26</sub>H<sub>24</sub> (кластер 111, рис. 1 б), який містив 6 поверхневих трикоординатних атомів кремнію. Атоми водню вводились по периферії кластера, яка межує з

об'ємною фазою кристалічного кремнію, для врахування крайових ефектів. Розмір кластера 111 вибраний таким чином, щоб на його поверхні можна було розташувати чотири молекули кисню незалежно від взаємної орієнтації їх між'ядерних осей, що дозволяє частково врахувати можливі латеральні взаємодії.

Квадрати частот нормальних коливань розраховувались як власні значення мас-зваженого гесіана кластерів, що моделюють рівноважні конфігурації АК. Відсутність від'ємних власних значень гесіана свідчила про те, що знайдені рівноважні конфігурації адсорбційних комплексів дійсно відповідали локальним мінімумам на багатовимірній поверхні потенціальної енергії, а не перехідним станам. Перші шість значень розрахованих частот дуже близькі нулю і характеризують поступальні і коливальні рухи комплексів як цілого. Власні вектори матриці Гесса дають дають коефіцієнти розкладу амплітуд нормальних коливань атомів по їх декартових зміщеннях з рівноважних положень, що дозволяє відносити коливання до того чи іншого типу. Точність розрахунку потенціальної енергії кластера складала 10<sup>-6</sup> ат.од., а – декартових координат – 10<sup>-4</sup> ат.од. Певна похибка при розрахунках частот коливань обумовлена гармонічним наближенням і не пов'язана з недоліками квантовохімічних методів.

Проаналізовані та описані лише ті частоти та форми нормальних коливань, в яких приймали участь молекула або атоми кисню. Був задіяний коефіцієнт масштабування теоретично обчислених частот, який зазвичай використовується при розрахунках в гармонічному наближенні частот нормальних коливань методом ТФГ з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP, величина якого дорівнює 0,94. Точність визначення частот при цьому складає, згідно літературних даних, 10 % [8].

## II. Результати та їх обговорення

На рис. 1, а представлено коливальний спектр кластера Si<sub>26</sub>H<sub>24</sub> (модель грані Si(111)) (рис. 1, б). На ньому присутні декілька інтенсивних смуг в області від 1900 до 2200 см<sup>-1</sup>, що відносяться до валентних коливань зв'язків ≡Si–H та =Si–H, поява яких зумовлена наявністю псевдоатомів водню по периферії кластера. Слід відмітити, що на поверхні чистого силіцію групи ≡Si–H відсутні, але вони наявні в реальних зразках, що використовуються в мікроелектроніці, і проявляються через смугу при частоті 2105 см<sup>-1</sup> в експериментальних ІЧ-спектрах [9].

Деформаційні коливання атомів в триатомному фрагменті H–Si–H породжують смугу при 900 см<sup>-1</sup>, а також декілька смуг в інтервалі від 600 до 750 см<sup>-1</sup> (рис. 1 а). Смугам цих теоретично розрахованих частот можна співставляти смуги при частотах 630 і 875 см<sup>-1</sup> зафіксовані в експериментально отриманих ІЧ-спектрах [10–12] для зрощення пластин силіцію. Така відповідність між теоретично отриманими як по формі, так і по частотам коливань і наявними в літературі дослідними даними свідчить про придатність застосованого в роботі наближення розрахунку ІЧ-спектрів.

В подальшому, при аналізі коливальних спектрів адсорбційних комплексів кисню на поверхні кристалічного силіцію обговорення природи смуг в області від 1850 до 2200 см<sup>-1</sup> проводитись не буде.

В експериментальному ІЧ-спектрі [13], отриманому при невеликому парціальному тиску O<sub>2</sub> для системи «поверхня силіцію + молекулярний кисень», зафіксована смуга в області 780 см<sup>-1</sup> і яка відсутня у відповідному спектрі чистої грані Si(111), тобто її можна віднести до валентного коливання молекулярно адсорбованого кисню.

В теоретично розрахованому колиальному спектрі кластера 111•O<sub>2</sub> (рис. 2, а) присутня смуга з частотою 756 см<sup>-1</sup>, яка відповідає валентному коливанню атомів подовженого O–O зв'язку

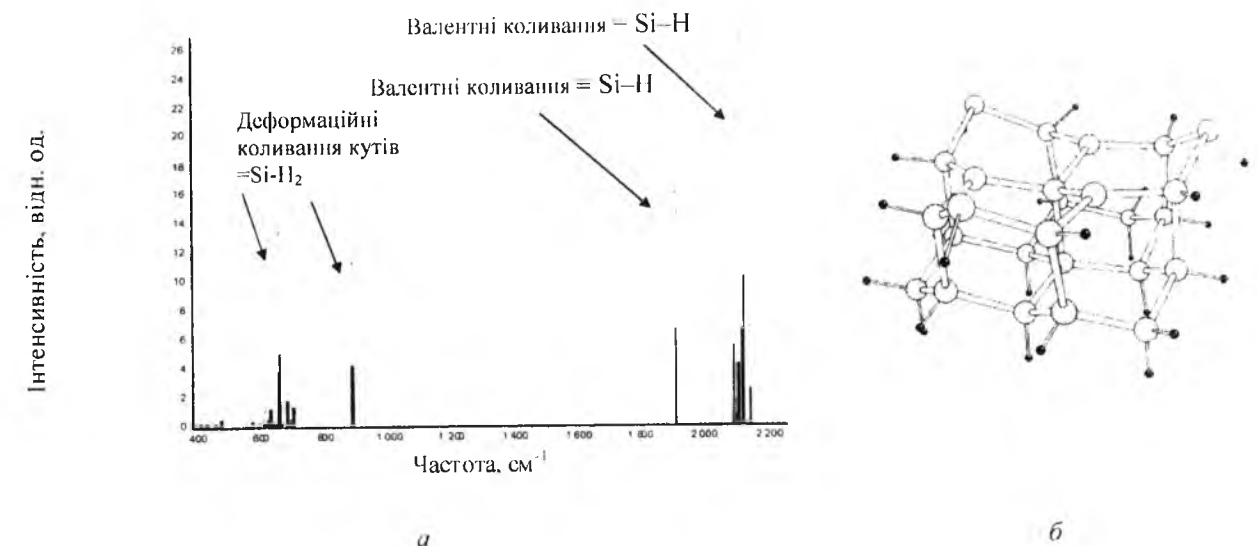


Рис. 1. Теоретично розрахований коливальний спектр кластера Si<sub>26</sub>H<sub>24</sub>, який моделює грань Si(111).

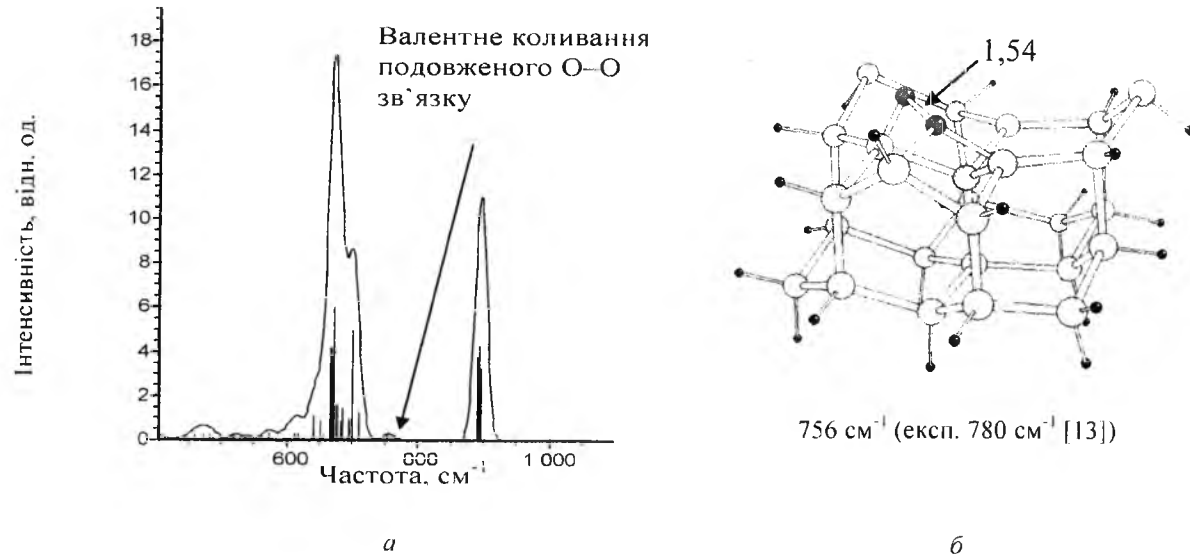


Рис. 2. Коливальний спектр в області від 400 до 1100  $\text{cm}^{-1}$  кластера 111 $\cdot\text{O}_2$ , який моделює молекулярну адсорбцію  $\text{O}_2$  на грані Si(111).

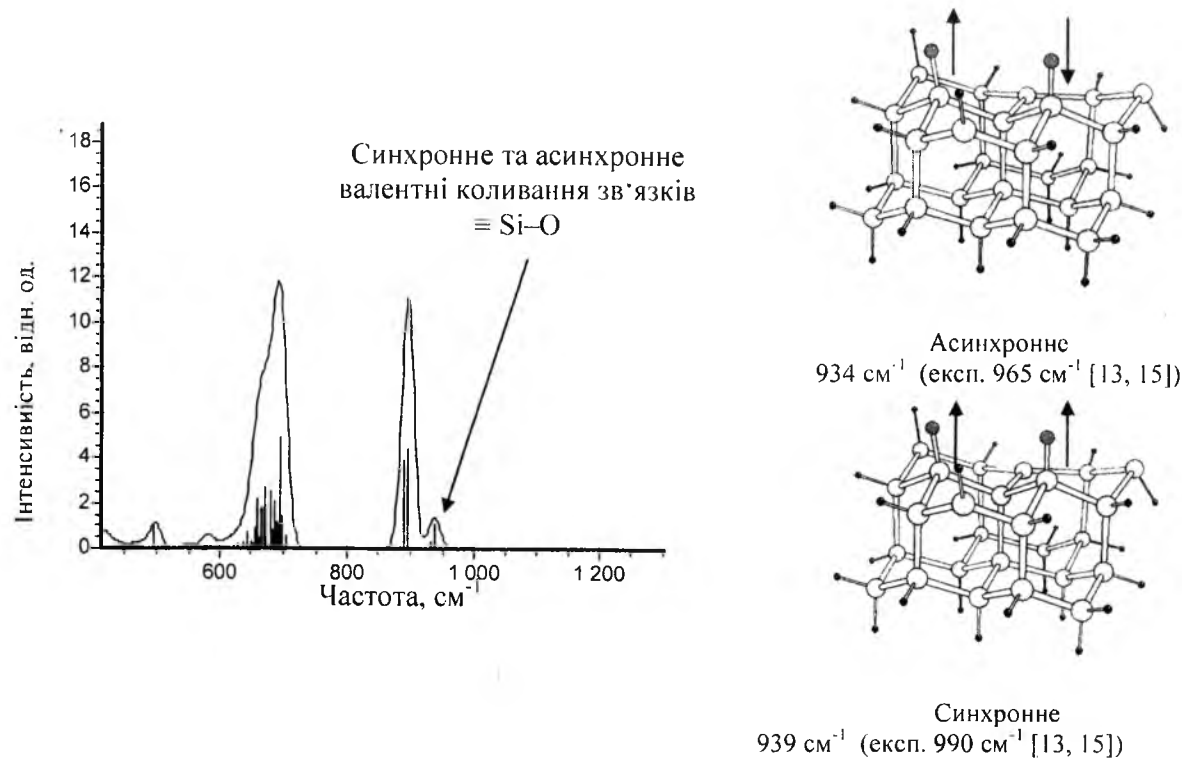


Рис. 3. Коливальний спектр top-top кластера, який моделює комплекс, що утворюється на грані Si(111) при дисоціативній адсорбції молекули кисню.

( $R = 0,154 \text{ nm}$ ) в той час, як згідно експериментальним даним, в ізолюваній молекулі  $\text{O}_2$  ( $R = 0,121 \text{ nm}$ ) вона дорівнює  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , а в ізолюваному аніоні  $\text{O}_2^-$  ( $R = 0,134$ ) –  $1089 \text{ cm}^{-1}$  [15].

Досить низька частота валентного O–O коливання в АК 111 $\cdot\text{O}_2$  може бути пояснена тридентатною координацією молекули кисню поверхневими атомами силіцію грані Si(111) (див. рис. 2, б). Це корелює з видовженням зв'язку, що

розглядається в поверхневому комплексі. В теоретично розрахованому ІЧ-спектрі top-top комплексу (рис. 3), для якого характерна наявність двох атомів кисню, приєднаних до різних поверхневих атомів силіцію, з'являється смуга, яка відповідає асинхронному ( $934 \text{ cm}^{-1}$ ) та синхронному ( $939 \text{ cm}^{-1}$ ) валентним коливанням атомів, зв'язків Si–O орієнтованих перпендикулярно грані Si(111).

Як видно з рис. 3 ці частоти узгоджуються з експериментальними даними. Вони значно нижчі частоти валентного коливання у двоатомній ізолюваній Si–O молекулі ( $1241 \text{ cm}^{-1}$  [14]), що пояснюється тридентатною координацією поверхневих атомів силіцію атомами Si об'ємної

фази кристалічної ґратки. Аналіз форм коливань показав, що основний внесок в кожне з цих коливань (95%) вносить зміна довжини  $\equiv\text{Si}-\text{O}$  зв'язку з невеликою поправкою (5%) на деформацію валентних кутів O–Si–Si. В top-top комплексі обидва

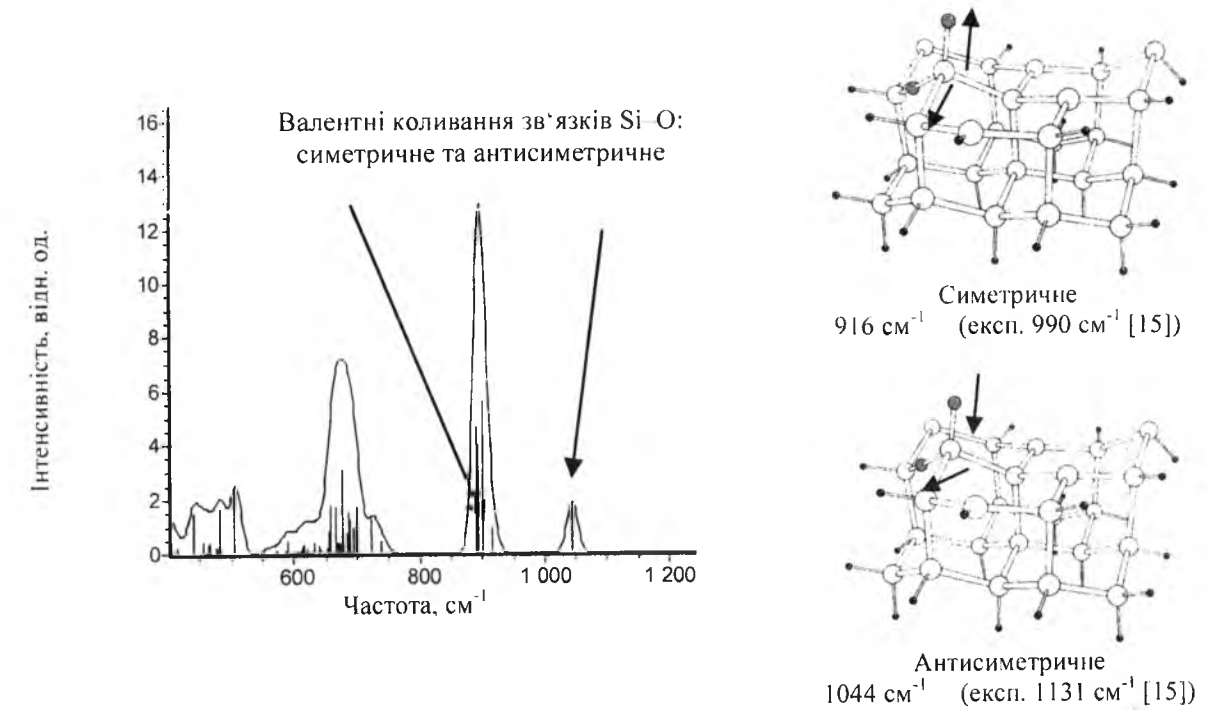


Рис. 4. Коливальний спектр top-ins кластера, який утворюється при впровадженні одного атома кисню у зв'язок Si–Si.

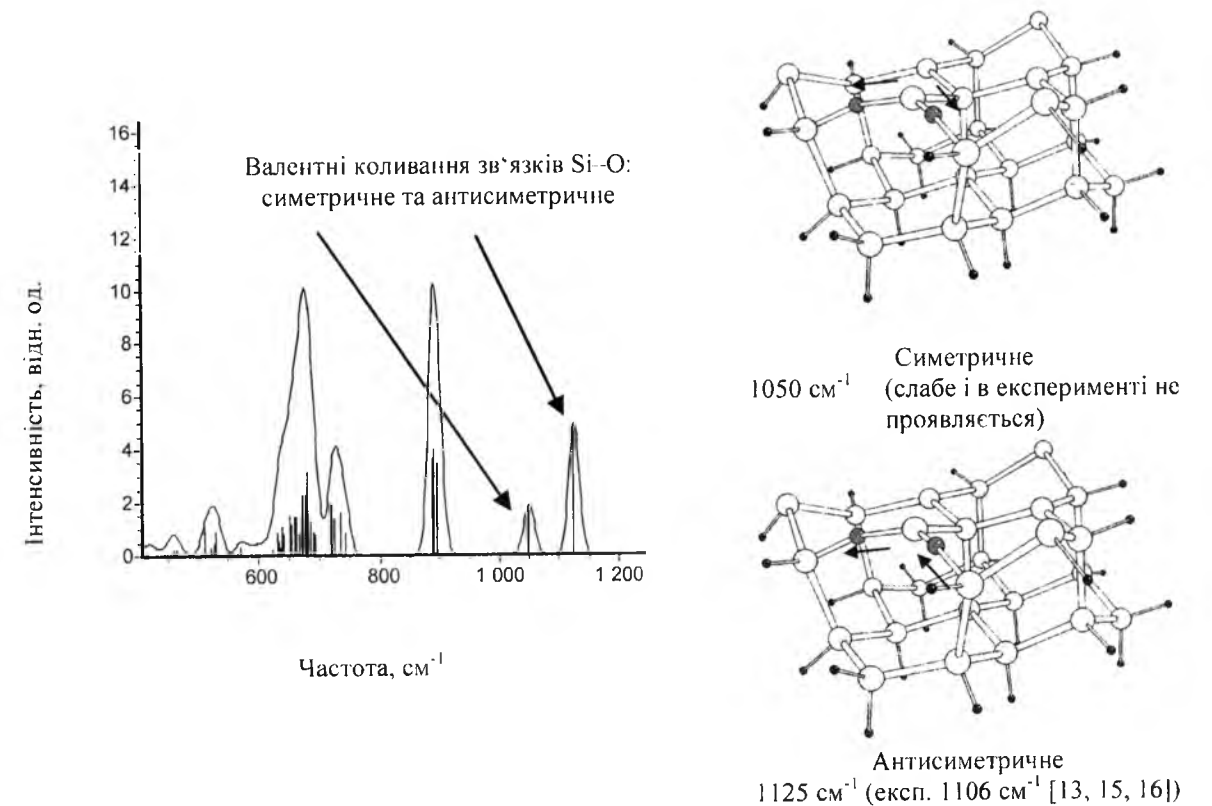
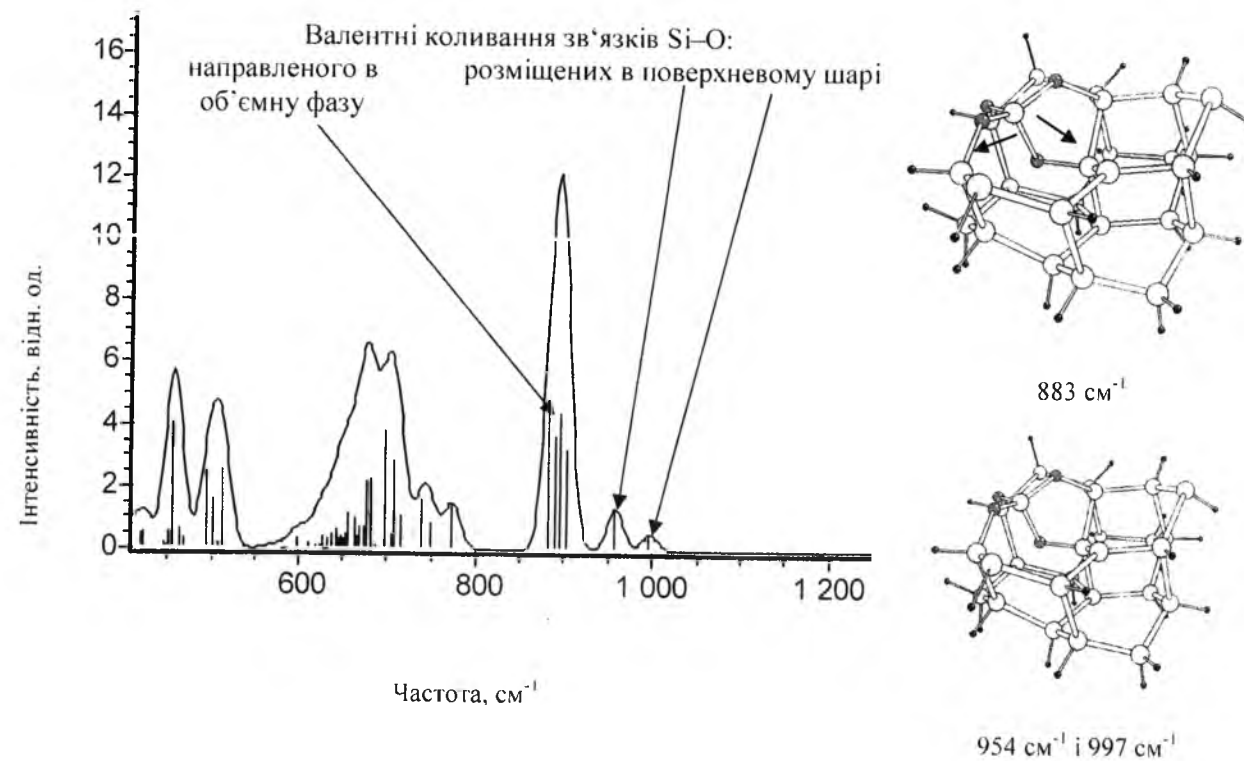


Рис. 5. Коливальний спектр ins-ins кластера, який утворюється при впровадженні двох атомів кисню у зв'язки Si–Si.

Рис. 6. Коливальний спектр кластера 111•SiO<sub>4</sub>.

атоми кисню знаходяться в однаковому хімічному оточенні. В ins-top комплексі один із атомів кисню – вбудований в Si–Si зв'язок, а другий знаходиться торположенні, що і приводить до досить характерної різниці між симетричним (916 cm<sup>-1</sup>) та антисиметричним (1044 cm<sup>-1</sup>) валентними коливаннями в триатомному фрагменті O–Si–O (рис. 4), який наявний в останній структурі. Ця різниця сягає 128 cm<sup>-1</sup>, що істотно перевищує типову аналогічну різницю для ізолюваних силіційвмісних молекул. Антисиметричне валентне коливання на 98 % обумовлено зміною довжини Si–O зв'язку.

Пік, який відповідає симетричному коливанню в триатомному фрагменті O–Si–O майже повністю перекривається смугою деформаційних коливань кутів H–Si–H, які, як зазначалось вище, обумовлені наявністю в ins-top кластері введених по його периферії атомів водню.

Для структури, що утворюється на наступній стадії, коли обидва атоми кисню вбудовуються в зв'язки Si–Si і формується відносно локалізована структурна SiO<sub>2</sub> одиниця, відрізняються не лише частоти деформаційних O–Si–O коливань в цьому фрагменті, але і їх інтенсивності (рис. 5).

Так, наприклад, інтенсивність симетричного деформаційного коливання становить 1,8 відн. од. в той час як інтенсивність антисиметричного деформаційного коливання дорівнює майже 5 відн. од. Смуги цих коливань не перекриваються смугами деформаційних коливань кутів H–Si–H, але як зазначено в [13], симетричне коливання в експерименті не проявляється, тобто не є ІЧ-активним. В [13], згідно даних, отриманих з

використанням ізоотопу <sup>18</sup>O, коливання з частотою 1106 cm<sup>-1</sup> класифіковано як антисиметричне.

Для кластера, який відтворює наявність [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> угруповування в поверхневому шарі грані Si(111), розрахований ІЧ-спектр містить три частоти 883, 954 і 997 cm<sup>-1</sup> (рис. 6), які пов'язані з коливаннями атомів кисню. Перше нормальне коливання (883 cm<sup>-1</sup>) відноситься до валентного коливання атомів одного із Si–O зв'язків, атом кисню якого направлений в об'ємну фазу кластера, з досить суттєвим внесням (до 40 %) деформаційних змін кутів O–Si–O спотвореного SiO<sub>4</sub>-тетраедра. Відповідний пік в теоретично розрахованому коливальному спектрі повністю перекривається смугою деформаційних коливань кутів SiH<sub>2</sub>. Смуга 954 cm<sup>-1</sup> є наслідком валентного коливання другого Si–O зв'язку також з суттєвим внеском (до 25 %) деформаційних коливань кутів O–Si–O. І нарешті частота 997 cm<sup>-1</sup> відповідає антисиметричним валентним коливанням в SiO<sub>2</sub> фрагменті. Встановлено, що в останніх двох нормальних коливаннях приймають участь лише поверхневі атоми кисню.

Експериментальні дані відносно ІЧ-спектру поверхневих комплексів, типу 111•SiO<sub>4</sub>, в літературі відсутні. Але є дані розрахунків [9] для деяких модельних кластерів, виконаних в наближенні ТФІ (B3LYP), які свідчать про наявність коливань в інтервалі від 800 до 1000 cm<sup>-1</sup>, що можуть бути інтерпретовані як коливання атомів тетраедра, який складається із атома силіцію, координованого чотирма атомами кисню.

## Висновки

Аналіз теоретично розрахованих в гармонічному наближенні коливальних спектрів кластерів, які моделюють адсорбційні комплекси молекулярного кисню різної будови, засвідчив, що здебільшого частоти коливань не перекриваються частотами коливань атомів Si ґратки. Співставлення форми теоретично розрахованих нормальних коливань та їх частот з експериментальними даними засвідчена, що положення смуг відповідних коливань в цих спектрах, перш за все, залежить від хімічного

оточення атомів кисню, а в другу чергу детермінується структурою грані. Відсутність дослідних даних відносно ІЧ-спектрів точно визначених адсорбційних комплексів до деякої міри ускладнює порівняння теоретичних та експериментальних даних. Але загальна тенденція полягає в тому, що, володіючи теоретично розрахованими формами коливань, можна зробити обґрунтований висновок відносно можливої структури відповідного адсорбційного комплексу.

- [1] X.L. Fan, Y.F. Zhang, W.M. Lau, Z.F. Liu, Phys. Rev. Lett. 94(1), 016101 (2005).
- [2] A. Bongiorno, A. Pasquarello, Phys. Rev. Lett. 93(8), 086102 (2004).
- [3] F. Giustino, A. Bongiorno, A. Pasquarello J. Phys.: Condens. Matter. 17(21), S2064 (2005).
- [4] Y. Widjija, C.B. Musgrave, J. Chem. Phys. 116(13), 5774 (2002).
- [5] R.G. Parr, W. Yang Density-functional theory of atoms and molecules ( Oxford: Oxford Univ. Press, 1989).
- [6] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
- [7] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, J. Comput. Chem. 14(11), 1347 (1993).
- [8] P. Sinha, J. Phys. Chem. A. 108, 9213 (2004).
- [9] L. Zhi, G. Zhao, L. Guo, Phys. Rev. B. 77, 235435 (2008).
- [10] H. Shanks, C.J. Fang, J. Ley, Phys. Stat. Sol. B. 100(1), 43 (1980).
- [11] R.A. Rudder, J.W. Cook, G. Lucovsky, Appl. Phys. Lett. 45(8), 887 (1984).
- [12] А.Г. Михелин, С. Himcinski, М. Friedrich, Физика и техника полупроводников. 40(11), 1338 (2006).
- [13] D.R. Bosomworth, W. Hayes, A.R.L. Spray, Proc. Roy. Soc. London A. 317(1528), 133 (1970).
- [14] А.А. Радциг, Б.М.Смирнов Справочник по атомной и молекулярной физике (Атомиздат, Москва, 1980).
- [15] H.J. Hrostowski, R.H. Kaiser, Phys. Rev. 107(4), 966 (1957).
- [16] R.M. Chenco, R.S. McDonald, E.M. Pell, Phys. Rev. 138(6A), A1775 (1965).

M.I. Terebinska

## Frequencies of Normal Vibrations Adsorptions Complexes of Oxygen on Silicon (111) Face, Calculation within a Cluster Approach

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: terebinska\_m.i@higmir.net

The structure of molecular adsorption complex of O<sub>2</sub> molecule on Si(111) face as well as those of the products of its further transformations up to formation of SiO<sub>4</sub> - tetrahedron has been examined by means of density functional theory method (B3LYP, 6-31G\*\*) within a cluster approach. Theoretically found IR-spectra of the adsorption structures have been compared with available literature data.

**Keywords:** silicon surface, oxygen adsorption, infrared spectra, density functional theory method, cluster approach.

УДК 538.935

ISSN 1729-4428

О.М. Гонтарук, О.В. Конорева, М.Б. Пінковська, В.П. Тартачник  
**Модельовання явища самодифузії у монокристаллах фосфіду галію**

Інститут ядерних досліджень НАН України, пр. Науки 47, м. Київ, 03028, Україна, e-mail: okskon@meta.ua

Розглянуто процеси самодифузії атомів Р та Ga методом молекулярної динаміки. Показано, що міжвузловий атом Р розпочинає свій рух по кристалу при  $T = 1$  К. Ga – при  $T = 100$  К. Перехід від міжвузлового механізму дифузії до вакансійного для атома фосфору розпочинається при 900 К, для галію – при температурі 500 К. Розраховано коефіцієнт дифузії для атомів Р, та Ga.

**Ключові слова:** фосфід галію, міжвузловий атом, дефект, дифузія, молекулярна динаміка.

Стаття поступила до редакції 03.06.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

**Вступ**

Сучасні комп'ютерні технології дозволяють здійснювати фундаментальні дослідження явищ, недоступних прямим спостереженням. Модельовання складних процесів виявилось перспективним у ядерній фізиці, фізиці твердого тіла, астрономії, медичній діагностиці, неруйнівному контролю структури промислових виробів та ін.

Імітаційний спосіб одержання інформації особливо продуктивний у галузі радіаційної фізики твердотільних об'єктів – він дає змогу співставляти властивості ідеального кристала із характеристиками зразка, в якому присутні дефекти певного виду та концентрації; слідкувати за еволюцією складних порушень структури під впливом зовнішніх факторів, наприклад, температури.

Відомо, що для переважної більшості твердих тіл міжвузлові атоми, ініційовані опроміненням швидкими частками, мігрують до стоків вже при температурі опромінення [1, 2]. Водночас у кристалах фосфіду галію питання термічної стабільності найпростіших дефектів радіаційного походження на сьогодні продовжує залишитися дискусійним.

**1. Результати та обговорення**

У даній роботі модельовання структурних пошкоджень у монокристалах фосфіду галію здійснювалось методом молекулярної динаміки (МД), в основі якого лежить чисельне інтегрування класичних рівнянь руху атомів при заданих потенціалах міжатомної взаємодії та відомих початкових і граничних умовах [3]. Оптимальним для фосфіду галію є міжатомний потенціал Стіллінджера-Вебера, сформульований для ковалентних кристалів [4 - 6]. Головною особливістю даного потенціалу є простота і доступність параметрів, котрі можуть бути визначеними експериментально.

Потенціал Стіллінджера-Вебера подається у вигляді двочлена, де першим доданком є потенціал, величина якого експоненційно зменшується з відстанню; на відстані  $a$  взаємодія "обрізується":

$$U_2 = \epsilon \Lambda (B r_{ij}^{-4} - 1) \exp\left\{ \left[ \left( \frac{r_{ij} - a}{\sigma} \right)^{-1} \right] \right\}; r_{ij} = \frac{d_{ij}}{\sigma}$$

де  $d_{ij}$  – довжина зв'язку між атомами  $i$  та  $j$ ,  $\epsilon$  - енергія зв'язку між атомами.

Тричастковий член потенціалу має вигляд:

$$U_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ij}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj})$$

де  $\theta_{ijk}$  – кут між зв'язками  $ij$  та  $ik$  ( $\theta_{ijk} = 109,47^\circ = -1/3$ ) та  $h$  – функція з параметрами  $\lambda, \gamma$

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \epsilon \lambda \exp\left[ \gamma \left( \frac{r_{ij} - a}{\sigma} \right)^{-1} + \gamma \left( \frac{r_{ik} - a}{\sigma} \right)^{-1} \right] \left[ \cos \theta + \frac{1}{3} \right]^2$$



Рис. 1. Рух міжвузлового атома Р, по кристалу при  $T = 1$  К: а – вихідне положення атома Р; б – положення міжвузлового атома Р, яке він зайняв за час  $\tau = 10^{-11}$  с.

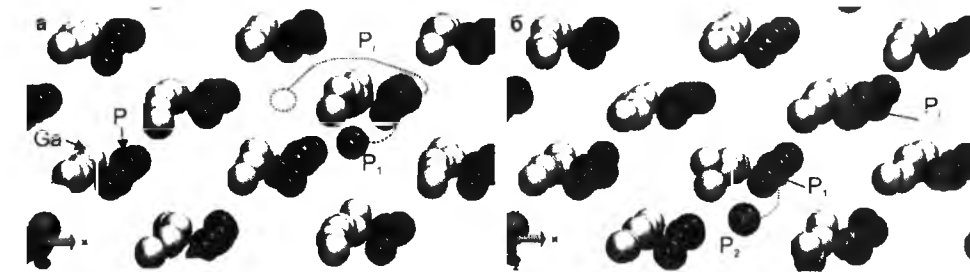


Рис. 2. Рух міжвузлового атома Р, по кристалу при  $T = 900$  К за час  $\tau = 10^{-11}$  с: а – міжвузловий атом Р, заміщує атом Р<sub>1</sub> (перше заміщення); б – міжвузловий атом Р<sub>1</sub> заміщує атом Р<sub>2</sub> (друге заміщення).

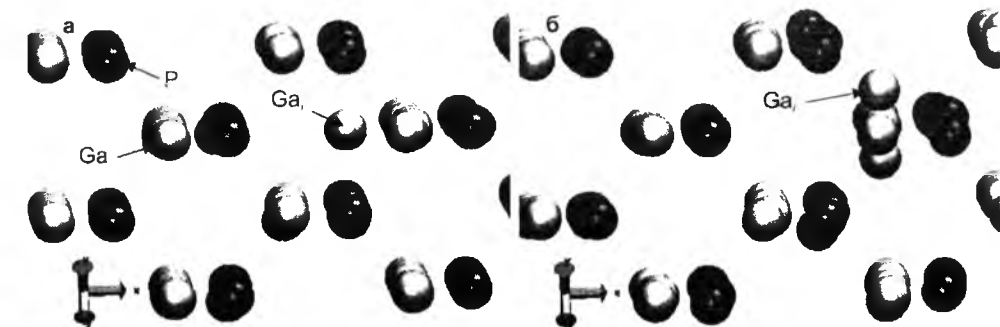


Рис. 3. Рух міжвузлового атома Ga, по кристалу при  $T = 100$  К: а – вихідне положення Ga; б – положення міжвузлового атома Ga, яке він зайняв за час  $\tau = 10^{-11}$  с.

Параметри  $A, B, \lambda$  та  $\gamma$  підбираються таким чином, щоб задовольнити емпіричним даним по структурі, енергії та властивостях кристала. Їхні величини для GaP наведено в роботі [5].

Обчислення проводилось із використанням програми LAMMPS, розробленої при Національній лабораторії Сандія (США). Процес модельовання поведінки дефекта під впливом температури полягав у здійсненні ряду послідовних операцій над зразком.

На першому етапі в ідеальну гратку GaP, яка містила 8000 атомів, вводився міжвузловий атом Ga, чи Р. За час  $\tau_1 = 10^{-12}$  с кристал нагрівався до потрібної температури і витримувався при ній протягом  $\tau_2 = 10^{-11}$  с. Спостереження за рухом атома тривало при незмінній температурі, відтак зразок охолоджувався до 0 К, і розпочинався новий цикл при температурі, вищій від попередньої.

Було виявлено, що вже при  $T = 1$  К міжвузловий атом фосфору здатний переміщуватись по кристалу (рис. 1а, б). Підвищення температури зразка до

$T = 900$  К приводить до виникнення двох актів заміщення у підгратці фосфору (рис. 2а, б).

Атом Ga, виявляється значно інертнішим від Р; він розпочинає переміщення по міжвузлях при  $T = 100$  К (рис. 3а, б). Заміщення у підгратці галію відбувається при  $T = 500$  К (рис. 4а, б.). Трикратне заміщення здійснюється при  $T = 1600$  К.

Всі зіткнення, які супроводжуються заміщеннями, відбуваються у власній підгратці. Отже, процес самодифузії у складній сполуці повинен протікати у межах тієї підгратки, до якої належить атом.

Одержаний нами результат співпадає з передбаченнями, висловленими у роботах [7, 8], зробленими на основі аналізу можливої поведінки міжвузлових атомів в опроміненні кристалах.

Перехід від міжвузлового механізму дифузії до вакансійного для атома фосфору розпочинається при  $T = 900$  К; для галію – при температурі  $T = 500$  К.

Коефіцієнт дифузії  $D$  обох міжвузлових атомів





Рис. 4. Рух міжвузлового атома Ga<sub>i</sub> по кристалу при T = 500K за час τ = 10<sup>-11</sup>с: а – міжвузловий атом Ga<sub>i</sub> заміщує атом Ga<sub>1</sub> (перше заміщення); б – міжвузловий атом Ga<sub>1</sub> заміщує атом Ga<sub>2</sub> (друге заміщення).

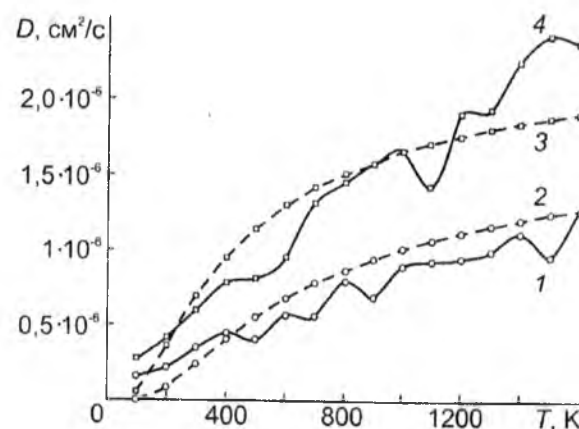


Рис. 5. Температурна залежність коефіцієнтів самодифузії міжвузлових атомів Ga, та P<sub>i</sub>. Метод МД: 1 – міжвузловий атом Ga<sub>i</sub>; 4 – міжвузловий атом P<sub>i</sub>. Криві Арреніуса: 2 – міжвузловий атом Ga<sub>i</sub>; 3 – міжвузловий атом P<sub>i</sub>.

для кожної з температур можна розрахувати, визначаючи середньоквадратичні зміщення атома [9]:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{X}_i^2 + \bar{Y}_i^2 + \bar{Z}_i^2)}{6N\tau}$$

де N – кількість міжвузлових атомів, τ – час, який необхідний для здійснення атомних скачків. У нашому випадку N = 1.

На рис. 5 показані температурні залежності коефіцієнтів самодифузії обох міжвузлових атомів Ga<sub>i</sub>, P<sub>i</sub>. Криві Арреніуса, побудовані шляхом узгодження з даними, одержаними методом МД, дають можливість визначити дифузійні параметри Ga<sub>i</sub> та P<sub>i</sub> – величину передекспоненційного множника D<sub>0</sub> та енергію активації самодифузії E<sub>A</sub>. Вони виявились рівними D<sub>0</sub><sup>Ga<sub>i</sub></sup> = 2,396 · 10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup>/с; D<sub>0</sub><sup>P<sub>i</sub></sup> = 1,834 · 10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup>/с; E<sub>A</sub><sup>Ga<sub>i</sub></sup> = 0,0323 еВ; E<sub>A</sub><sup>P<sub>i</sub></sup> = 0,052 еВ, і значно меншими для параметрів самодифузії для GaP, які приводяться у роботі [10] (D<sub>0</sub> = 2 см<sup>2</sup>/с; E<sub>A</sub> = 4,5 еВ). Причина розбіжності

полягає в тому, що самодифузія у твердих тілах є результат міграційного руху власних атомів зразка, енергія активації E<sub>A</sub> якого є сумою двох енергій енергії утворення вакансії E<sub>V</sub> та енергії міграції E<sub>M</sub>, необхідної для подолання атомом міжатомних бар'єрів. E<sub>V</sub>, зазвичай, є великою.

### Висновок

Застосування методу молекулярної динаміки для кристала фосфіду галію, який містить міжвузлові атоми, показало, що активна дифузія P, починається вже при T = 1 К. Отже, атоми проникнення P<sub>i</sub>, створені бомбардуванням швидкими частинками, є нестійкими дефектами навіть при гелієвій температурі. Міграція Ga<sub>i</sub> розпочинається при T = 100 К.

Одержано величини дифузійних констант для P<sub>i</sub> та Ga<sub>i</sub>: D<sub>0</sub><sup>P<sub>i</sub></sup> = 2,396 · 10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup>/с; D<sub>0</sub><sup>Ga<sub>i</sub></sup> = 1,834 · 10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup>/с; E<sub>A</sub><sup>P<sub>i</sub></sup> = 0,0323 еВ; E<sub>A</sub><sup>Ga<sub>i</sub></sup> = 0,052 еВ.

- [4] F.H. Stillinger, T.A. Weber. Phys. Rev. B31 (8), 5262 (1985).
- [5] M. Ichimura. Phys. Stat Sol. (a) 153, 431 (1996).
- [6] C.I. Ribeiro-Silva, J.P. Rino, G.V. Goncalves, A. Picinin. J. Phys.: Condens. Matter. 23, 1 (2011).
- [7] А.И. Случинская. Основы материаловедения полупроводников (Мир, Москва, 2002).
- [8] С.С. Горелик, М.Я. Дашевский, Материаловедение полупроводников и металловедение (Металлургия, Москва, 1973).
- [9] Ч. Уэрт, Р. Томсон, Физика твердого тела (Мир, Москва, 1969).
- [10] Lei Wang, J.A. Wolk, L. Hsu, E.E. Haller, J.W. Erickson, M. Cardona, T. Ruf, J.P. Silveira, F. Briones. Appl. Phys. Lett. 70(14), 1831 (1997).

О.М. Гонтарук, О.В. Конорева, М.Б. Пінковська, В.П. Тартачник

### Simulation of Self-Diffusion Effect in Gallium Phosphide Monocrystals

Institute for Nuclear Research of NASU, 47, Nauky Av., Kyiv, 03028, Ukraine

The processes of self-diffusion of P and Ga atoms by molecular dynamics method were considered. Shown that interstitial P atoms starts its movement through the crystal at T = 1 K. Ga – at T = 100 K. The transition from interstitial diffusion mechanism to the vacancy for P atom starts at 900 K, for Ga – at 500 K.

Diffusion constants for P, and Ga, atoms were calculated.

**Keywords:** gallium phosphide, interstitial atom, defect, diffusion, molecular dynamic.

- [1] М.А. Эланго, Элементарные неупругие радиационные процессы (Наука, Москва, 1988).
- [2] Ж. Бургуэн, М. Ланно, Точечные дефекты в полупроводниках (Мир, Москва, 1985).
- [3] А.А. Назаров, Р.Р. Мулюков, Атомистическое моделирование материалов, наноструктур и процессов нанотехнологии (РИО Баш ГУ, Уфа, 2010).



УДК 546.48'24:544.022.384.2  
PACS NUMBER (s): 61.72.-Y, 61.72.BB, 61.72.J1.

ISSN 1729-4428

І.В. Горічок, Н.Д. Фреїк, С.Д. Бардашевська

## Термодинаміка точкових дефектів і область гомогенності цинк телуриду

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: goritchok@rambler.ru

На основі кристалохімічної моделі дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду, яка враховує можливість утворення нейтральних, однократно та двократно йонізованих катіонних і аніонних вакансій, розраховано область гомогенності ZnTe, а також температурні залежності рівноважних концентрацій точкових дефектів і вільних носіїв заряду у кристалах за умов їх двотемпературного відпалу при максимальному тиску пари додаткового компоненту (цинку  $P_{Zn}$  або телуру  $P_{Te}$ ).

**Ключові слова:** цинк телурид, область гомогенності, двотемпературний відпал, точкові дефекти.

Стаття поступила до редакції 11.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Цинк телурид – перспективний матеріал для створення на його основі напівпровідникових лазерів, сонячних батарей, квантово-розмірних структур з широким спектром використання [1]. На основні, з точки зору практичного застосування, параметри напівпровідникових кристалів, зокрема, оптичні, електричні, термодинамічні, суттєвий вплив мають точкові дефекти, утворення яких зумовлене як нестехіометричністю матеріалу, так і іншими чинниками: легуванням, опроміненням, тепловою генерацією та ін.

Найвищі концентрації точкових дефектів можуть бути отримані при максимальному насиченні кристалів одним з компонентів, металом або халькогеном, а найбільш ефективно і контрольовано такий процес реалізовується при двотемпературному відпалі матеріалу у парі компонентів. При цьому, за певної температури відпалу, максимально можливі значення тиску пари компоненту визначаються з фазової P-T діаграми, а максимальні значення концентрації надлишкового компоненту – з T-X діаграми. Проте, якщо P-T діаграма цинк телуриду є достатньо вивчена і представлена у літературі, то T-X діаграма, особливо в околі області гомогенності, є менш дослідженою. Зокрема, актуальним з практичної точки зору є питання про можливість кристалізації ZnTe з надлишком металу [1-5]. Крім того, внаслідок процесів самокомпенсації та інших чинників, концентрація надстехіометричного компоненту часто не співпадає з концентрацією зумовлених нею точкових дефектів, а, отже, й концентрацією вільних носіїв заряду, що ро-

бить дослідження дефектної підсистеми кристалів актуальними як з практичної, так і теоретичної точки зору.

Метою даної роботи є, використовуючи метод термодинамічних потенціалів, визначити переважаючий вид точкових дефектів у кристалах в умовах їх двотемпературного відпалу при максимальному тиску пари компонентів та розрахувати область гомогенності цинк телуриду, що дозволить встановити кількісні співвідношення між технологічними параметрами відпалу та концентраціями точкових дефектів і носіїв струму у ZnTe.

### 1. Рівняння рівноваги у системі „кристал – пара”

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі за умов двотемпературного відпалу при заданих тиску P і температурі T можуть бути визначені з системи рівнянь рівності хімічних потенціалів компонентів у парі та дефектів у кристалі [6]. Приймаючи, що дефектами у кристалічній ґратці можуть бути аніонні та катіонні вакансії [7], система рівнянь міститиме шість рівнянь:

$$\begin{aligned} \mu_{Zn}^g &= -\mu_{V_{Zn}}^s, & \mu_{Zn}^g &= -\mu_{V_{Zn}}^s, & \mu_{Zn}^g &= -\mu_{V_{Zn}}^s, \\ \mu_{Te}^g &= -\mu_{V_{Te}}^s, & \mu_{Te}^g &= -\mu_{V_{Te}}^s, & \mu_{Te}^g &= -\mu_{V_{Te}}^s, \end{aligned} \quad (1)$$

де  $\mu_i^{(g)}$  – хімічний потенціал і-го компоненту чи дефекту ( $i = Zn, Te, V_{Zn}, V_{Te}$ ) у парі g чи кристалі s.

Хімічний потенціал пари [8]:

$$\mu_{Zn(Te)}^g = kT \ln P_{Zn(Te)} + \mu_0. \quad (2)$$

Для одноатомної пари Zn:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^2)). \quad (3)$$

Для двоатомної пари  $Te_2$ :

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^2) + \ln(h^2 / 8\pi^2 IkT) + \ln(hv / kT)) \quad (4)$$

m – маса атома або молекули, I = ml<sup>2</sup> – момент інерції молекули, l – відстань між ядрами молекули, v – внутрішня частота коливань молекули.

Для визначення хімічних потенціалів дефектів, використовується процедура диференціювання енергії Гіббса G по концентрації дефекту. Тоді хімічний потенціал може бути представлений у вигляді [7]:

$$\begin{aligned} \mu_D^s &= E_D + F_{vib} - kT \ln \left( \frac{N_i - \sum [D]}{[D]} \right) + \\ &+ \left[ n \left( \frac{E_C}{kT} - \ln \left( \frac{N_C - n}{n} \right) \right) + p \left( \frac{E_V}{kT} + \ln \left( \frac{N_V - p}{p} \right) \right) \right] \times \\ &\times \frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_i N_V \exp(-E_g / kT)}} \end{aligned} \quad (5)$$

Тут E – енергія утворення дефекту, F<sub>vib</sub> – вільна коливна енергія дефекту, [D] – концентрації дефектів D, n та p – концентрації електронів та дірок, E<sub>C</sub>, E<sub>V</sub> – енергія дна зони провідності та стелі валентної зони, N<sub>C</sub>, N<sub>V</sub> – густина станів у зоні провідності та у валентній зоні, E<sub>g</sub> – ширина забороненої зони, Z – зарядовий стан дефекту. У третьому доданку підсумовування проводиться по всіх видах дефектів з тієї підґратки з якої сам дефект для якого визначається хімічний потенціал, а у п'ятому – по всіх йонізованих дефектах у кристалі.

Енергії утворення однократно та двократно йонізованих дефектів визначаються за формулами:

$$E_1 = E_0 - \frac{Z}{|Z|} \epsilon_1; \quad E_2 = E_0 - \frac{Z}{|Z|} (\epsilon_1 + \epsilon_2), \quad (6)$$

де E<sub>0</sub> – енергія утворення нейтрального дефекту,  $\epsilon_1, \epsilon_2$  – енергія першого та другого енергетичного рівня дефекту.

Зміна вільної коливної енергії кристалу при утворенні дефекту:

$$F_{vib} = \pm \left\{ 3kT \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right). \quad (7)$$

x – кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань з  $\omega_0$  на  $\omega$ .

Концентрації електронів та дірок:

$$n = N_C e^{\frac{\mu}{kT}}, \quad p = N_V e^{\frac{\mu + E_V}{kT}}, \quad (8)$$

де  $\mu$  – хімічний потенціал електронів, який визначали з рівняння електронейтральності:

$$\sum Z[D] = N_C e^{\frac{\mu}{kT}} - N_V e^{\frac{E_V + \mu}{kT}}, \quad (9)$$

Для розрахунку області гомогенності ZnTe визначали концентрації точкових дефектів при відпалі кристалів за максимально можливих значень тиску пари телуру (крива солідусу збоку надлишку телуру)

чи цинку (крива солідусу збоку надлишку цинку) визначених з P-T діаграми (рис. 1). Кількість надстехіометричного компоненту визначали як:

$$X_{Te} = \frac{J - [V_{Zn}]}{\{J - [V_{Zn}]\} + \{J - [V_{Te}]\}}, \quad (10)$$

$$X_{Zn} = \frac{J - [V_{Te}]}{\{J - [V_{Zn}]\} + \{J - [V_{Te}]\}}. \quad (11)$$

Тут J – кількість вузлів у аніонній чи катіонній підґратці, а  $[V_{Zn}]$  і  $[V_{Te}]$  – сумарні концентрації дефектів по всіх зарядових станах.

Оскільки тиски компонентів зв'язані між собою константою рівноваги

$$K_p = P_{Zn} \cdot P_{Te}^{1/2}, \quad (12)$$

то максимальному тиску пари одного з компонентів відповідає мінімальне значення іншого. Зважаючи на те, що при температурах нижче  $\approx 1200$  К експериментальні дані для мінімальних значень тисків відсутні, необхідно проводити їх перерахунок використовуючи (12). При цьому, особливо важливим є точність визначення константи K<sub>p</sub>, температурна залежність якої представлена у [9]. Використовуючи більш повні, у порівнянні з [9], експериментальні термодинамічні параметри кристалів ZnTe та компонентів Zn і Te [10-13], проведено розрахунок цієї константи, використовуючи теорію описану у [14]. Визначена температурна залежність константи (12) становить:

$$K_p(T) = -\frac{17330.104}{T} + 11.445 - 0.394 \ln(0.003356 \cdot T) \quad (13)$$

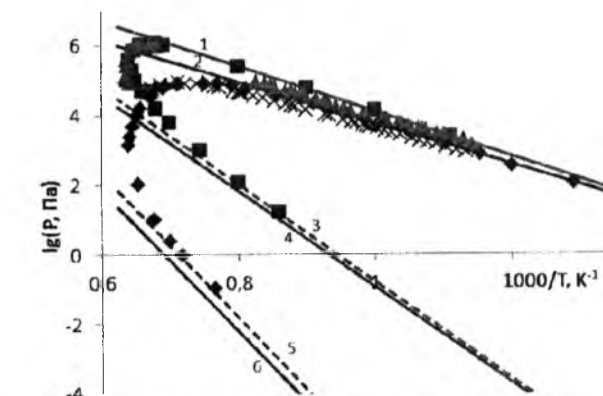


Рис. 1. P-T діаграма цинк телуриду. Точки – експериментальні дані ( $P_{Zn}$  – ■ [15], ▲ [16];  $P_{Te}$  – ◆ [15], × [16]), прямі – розрахунок (1 –  $P_{Zn,max}$ , 2 –  $P_{Te,max}$ , 3 –  $P_{Zn,min}$  (розраховано згідно рівняння (12) за константою (13)), 4 –  $P_{Zn,min}$  (розраховано згідно рівняння (12) за константою [9]), 5 –  $P_{Te,min}$  (розраховано згідно рівняння (12) за константою (13)), 6 –  $P_{Te,min}$  (розраховано згідно рівняння (12) за константою [9]).

Результати розрахунку  $P_{Zn,min}$  і  $P_{Te,min}$  представлено на рис. 1. В області максимального тиску парів металу чи халькогену до температури  $\approx 1200$  К експериментальні дані були апроксимовані прямими  $P_{Zn,max}(1000/T)$  і  $P_{Te,max}(1000/T)$ . Використовуючи

отримані аналітичні вирази, а також константу з [9] та розраховану константу (11), проведено розрахунок мінімальних значень тисків  $P_{Zn, min}(1000/T)$  і  $P_{Te, min}(1000/T)$ . З рисунку видно, що в околі температури 1200 К з експериментальними даними краще корелюють залежності  $P_{Zn, min}(1000/T)$  і  $P_{Te, min}(1000/T)$  отримані з використанням уточненої константи (13).

Знаходження розв'язку системи шести рівнянь (1) проводили чисельно шляхом мінімізації квадратичної функції від абсолютних величин нев'язок.

Параметри точкових дефектів, що використовувались при розрахунку, наведено у роботі [7].

## II. Результати та їх обговорення

На рис. 2 наведено розраховану область гомогенності цинк телуриду. До температури 1200 К розрахунок мінімальних значень тиску пари компонентів проводили з використанням рівності (12), а при вищих – лише з використанням експериментальних даних. Видно, що в області насичення металом розрахунок лінії солідусу проведений з використанням константи співпадає з розрахунком у якому використано лише експериментальні дані як у випадку використання константи (13), так і константи з [9]. В області насичення телуром співпадання є задовільним лише у випадку використання уточненого значення константи (13), тоді як використання константи з [9] передбачає більш широку область гомогенності ZnTe. Згідно з отриманими результатами, вся область гомогенності лежить на боці надлишку халькогену, а максимальне значення концентрації надстехіометричного телуру спостерігається при температурі  $\approx 1500$  К і становить  $18,96 \text{ см}^{-3}$ .

При розрахунку концентрацій носіїв заряду у кристалах за умов двотемпературного відпалу при максимальному значенні тиску пари телуру, як і у випадку розрахунку області гомогенності, використання константи [9] передбачає завищені значення. Використовуючи ж уточнене значення константи, теоретична залежність  $p(T)$  значно краще узгоджується з експериментальною (рис. 3.).

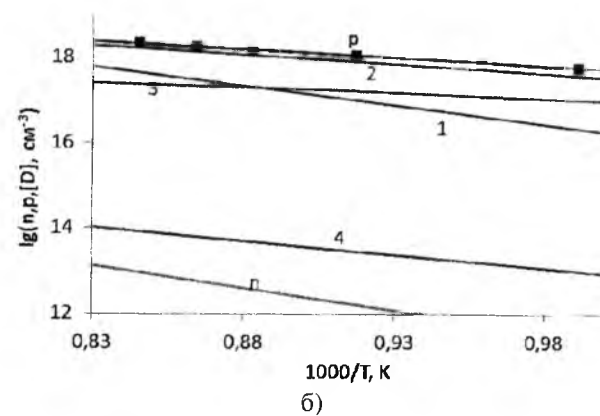
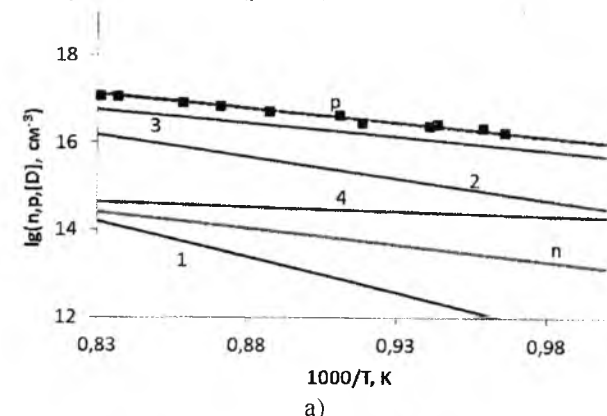


Рис. 4. Залежність концентрації електронів  $n$ , дірок  $p$  та точкових дефектів  $[D]$  від температури при двотемпературному відпалі кристалів за максимального тиску пари цинку (а) та максимального тиску пари телуру (б). (1 –  $[V_{Zn}^0]$ , 2 –  $[V_{Zn}^-]$ , 3 –  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 4 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ). Криві розрахунок (з використанням константи (11)), точки експеримент [2].

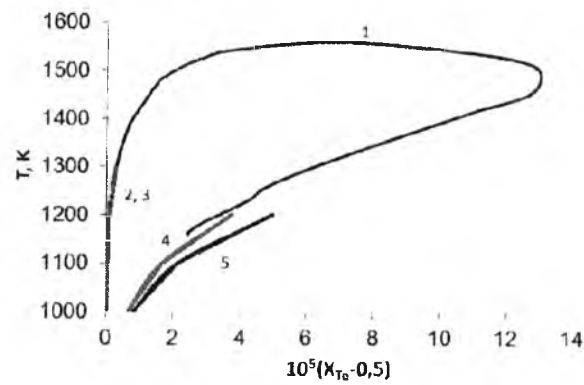


Рис. 2. Область гомогенності цинк телуриду. 1 – розрахунок з використанням експериментальних значень  $P_{Zn}$ ,  $P_{Te}$ , 2, 4 – розрахунок з використанням константи (13). 3, 5 – розрахунок з використанням константи [9].

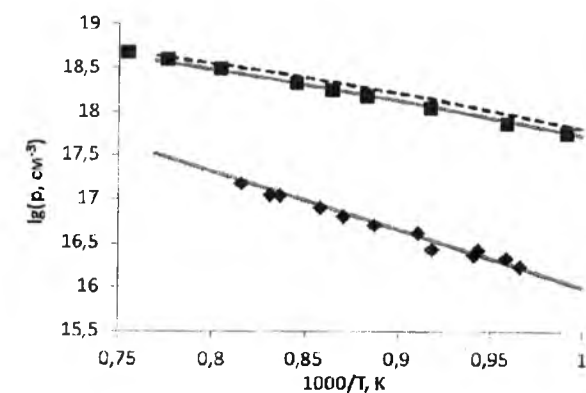


Рис. 3. Залежність концентрації вільних носіїв заряду від температури при двотемпературному відпалі кристалів за максимального тиску пари цинку (♦) та максимального тиску пари телуру (■). Криві розрахунок (суцільні – з використанням константи (13), штрихова – з використанням константи [9]), точки – експеримент [2].

Домінуючими дефектами у кристалах при їх відпалі за максимального тиску пари цинку є двократно йонізовані вакансії цинку, а за максимального тиску пари телуру – однократно йонізовані вакансії цинку (рис. 4). При використанні для розрахунку концентрацій точкових дефектів за  $P_{Zn, max}$  константи (13) та [9] отримані результати практично не відрізняються між собою. У випадку ж розрахунку концентрацій точкових дефектів за умов  $P_{Te, max}$  при використанні константи з [9], концентрації нейтральних та однократно йонізованих дефектів є більшими, ніж у випадку використання константи (11), що й зумовлює вищі концентрації носіїв та більш широку область гомогенності збоку насичення халькогеном.

## Висновки

1. Використовуючи метод термодинамічних потенціалів, розраховано область гомогенності цинк

телуриду та концентрації точкових дефектів у кристалах ZnTe при їх двотемпературному відпалі за максимального тиску пари компонентів.

2. Встановлено, що домінуючими дефектами у кристалах при їх відпалі за максимального тиску пари цинку є двократно йонізовані вакансії цинку, а за максимального тиску пари телуру – однократно йонізовані вакансії цинку.
3. Область гомогенності цинк телуриду є односторонньою і розміщена на боці надлишку халькогену, а максимальне значення концентрації надстехіометричного телуру становить  $18,96 \text{ см}^{-3}$  при температурі  $\approx 1500$  К.

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;  
Фреїк Н.Д. – магістрант;  
Бардашевська С.Д. – магістрант.

- [1] А. Сакалас, З. Янушкевичюс, Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях (Наука, М., 1988).
- [2] F.T.J. Smith, J. Phys. Chem. Solids. 32, 2201 (1971).
- [3] В. П. Зломанов, А. В. Новоселова, Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген (Наука, М., 1987).
- [4] И.Х. Аветисов, Е.Н. Геско, Я.Л. Хариф, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции "Материаловедение халькогенидных полупроводников" (Черновцы, 1991).
- [5] Н.Я. Hurhula. Physics and chemistry of solid state. 12(1), 153 (2011).
- [6] S. Walas, Phase equilibria in chemical engineering. Vol 1. ( Мир, М., 1989).
- [7] D.M. Freik, I.V. Gorichok, S.D. Bardashevskaya, G.J. Gurgula Physics and chemistry of solid state. 14(2), 378 (2013).
- [8] Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. Термодинамика, статистическая физики и кинетика (Наука, М., 1972).
- [9] А.С. Медведев, Физика и химия соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> (Мир, М., 1970).
- [10] A.S. Malkova, V.I.V. Zharov, G.F. Shmoilova, A.S. Pashinkin, Russ. J. Phys. Chem. 63, 21 (1989).
- [11] T.C. Yu, R.F. Brebrick. J. Phase Equilibria. 13, 476 (1992).
- [12] P. Patnaik, Handbook of inorganic chemicals (McGraw-Hill Companies, United States of America, 2002).
- [13] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data. 11(2) (1982).
- [14] И.В. Захаров, А.Т. Никитаев, В.Н. Простов, А.П. Пурмаль, Химическая термодинамика (задачи, примери, задания). Учебное пособие / под ред. Простова В. Н. (МФТИ, М., 2000).
- [15] R.C. Sharma, Y. A. Chang, Bull. Alloy Phase Diagr. 8, 14 (1987).
- [16] J.H. Greenberg, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 47, 196 (2003).

I.V. Gorichok, N.D. Freik, S.D. Bardashevskaya

## Thermodynamics of Point Defects and Homogeneity Zinc Telluride

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: goritchok@rambler.ru

Based on the model crystal defect subsystem zinc telluride crystals which considers possibility of the formation of neutral, singly and doubly ionization cationic and anionic vacancies calculated homogeneity ZnTe, and the temperature dependence of the equilibrium concentration of point defects and free carriers in the crystals under conditions of two-temperature annealing at the maximum vapor pressure of additional component (zinc  $P_{Zn}$  or tellurium  $P_{Te}$ ).

УДК 544.31: 544.016

ISSN 1729-4428

М.В. Мороз<sup>1</sup>, О.Г. Миколайчук<sup>2</sup>, М.В. Прохоренко<sup>3</sup>, В.М. Мороз<sup>1</sup>

## Термодинамічні властивості проміжних фаз системи Ag-Bi-Se в інтервалі температур 535-578 К

<sup>1</sup>Кафедра фізики Національного університету водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, Рівне, 33000, e-mail: riv018@i.ua

<sup>2</sup>Кафедра фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8а, Львів, 79005

<sup>3</sup>Кафедра картографії та геопросторового моделювання Національного університету Львівська політехніка, вул. Степана Бандери, 12, Львів, 79013

В гальванічних елементах C|Ag|Ag|скло Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>|D|C (C – струмові електроди, D – гетерофазні сплави системи Ag–Bi–Se, Ag|Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> – двошарова мембрана з чисто іонною (Ag<sup>+</sup>) електропровідністю) здійснено синтез срібла з гетерофазними сплавами системи. Відомості про температурну залежність ерс гальванічних елементів в інтервалі 535-578 К використані для розрахунку значень термодинамічних функцій фаз β'-AgBiSe<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та BiSe в стандартному стані.

**Ключові слова:** неорганічні системи, термодинаміка, термодинамічні функції.

Стаття поступила до редакції 21.04.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Система Ag–Bi–Se (I) характеризується утворенням напівпровідникових сполук Ag<sub>2</sub>Se, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, BiSe та AgBiSe<sub>2</sub> [1]. Сплавам селеніду срібла та потрійної фази властивий поліморфізм. Структурні зміни в кристалах відбуваються при 404 К та 578 К відповідно, мають зміст фазового переходу першого роду та супроводжуються, згідно наших досліджень, близькими значеннями теплових ефектів. Температури конгруентного плавлення β-Ag<sub>2</sub>Se, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та α-AgBiSe<sub>2</sub> становлять 1170 К [2], 979 К [3] та 1035 К [4] відповідно. Для BiSe встановлено інконгруентний спосіб плавлення, 880 К [3]. Кристалохімія формування ковалентних зв'язків в AgBiSe<sub>2</sub> передбачає варіант квазівільного стану Ag<sup>+</sup> в межах кристалічної ґратки [5]. Сплави з ґратками такої структури мають характеризуватись великими абсолютними значеннями іонної (Ag<sup>+</sup>) електропровідності. В наших дослідженнях порошкоподібного AgBiSe<sub>2</sub> методом диференціально-термічного аналізу (ДТА), в інтервалі 300–570 К, встановлено зміни теплоємності сплаву при 450 К, 490 К та 535 К (±5 К). Структурні зміни характеризуються незначними тепловими ефектами, що проявляються у вигляді зломів на термограмах нагріву. Рентгенограми сплавів AgBiSe<sub>2</sub> загартованих від температур 470 К, 510 К та 560 К містять відмінності у наборі та інтенсивності інтерференційних максимумів. В даній роботі

структурні перебудови в кристалах низькотемпературної модифікації потрійної фази розглядаються як вияв політипізму: β''''-AgBiSe<sub>2</sub> → β'''-AgBiSe<sub>2</sub> → β''-AgBiSe<sub>2</sub> → β'-AgBiSe<sub>2</sub> → α-AgBiSe<sub>2</sub> при температурах 450 К, 490 К, 535 К та 578 К відповідно. Термодинамічні властивості напівпровідникових сполук системи (I) вивчені недостатньо. Для α-Ag<sub>2</sub>Se, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та BiSe встановлені значення ентальпії та ентропії утворення із елементів в стандартному стані (p = 10<sup>5</sup> Па, T = 298 К) [6]. Для AgBiSe<sub>2</sub> відомості про значення термодинамічних функцій відсутні.

Мета роботи: використовуючи метод ерс [7], розрахувати значення термодинамічних функцій фаз β'-AgBiSe<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та BiSe в інтервалі температур 535–578 К.

### I. Методика експерименту

Розрахункам значень термодинамічних функцій передували експериментальні роботи по вивченню методами фізико-хімічного аналізу способу триангуляції субсолідусної частини T-x-простору (I), встановленню рівнянь потенціалоутворюючих реакцій в гальванічних елементах (електрохімічних комірках – ЕХК), вивченню залежності ерс (ε) ЕХК від температури.

Синтез кристалічних та склоподібного сплавів здійснено сплавленням елементів напівпровідникової

чистоти у вакуумованих до тиску p ~ 1 Па кварцевих ампулах. Скло складу Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> отримано гартуванням розплаву у воду з льодом. Сплави подрібнювали до розміру частинок ≤ 5 мкм. Гомогенізуючий відпал кристалічних порошкоподібних сплавів здійснено при T = 560 К. В подальшому їх використовували для встановлення положення ліній двофазних рівноваг в триелементній частині T-x-простору (I), виготовлення ЕХК. Контроль фазового складу сплавів здійснено методами рентгенофазового (РФА), мікроструктурного та ДТА. РФА виконано на дифрактометрі STOE STADI P з використанням програм STOE WinX<sup>POW</sup> (версія 2.21) [8] та PowderCell (версія 2.3) [9].

Реакції срібла та гетерофазних сплавів (I) здійснені в ЕХК структури C|Ag|Ag|скло Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>|D|C. Порошкоподібні складові комірок (C – графітові струмові електроди, срібло, D – гетерофазні сплави системи Ag–Bi–Se, Ag|скло Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> – двошарова мембрана з чисто іонною (Ag<sup>+</sup>) електропровідністю) впресовували в наскрізні отвори діаметром 2 мм, виготовленні у фторопластовій основі, до густини ρ = (0,93 ± 0,02) ρ<sub>0</sub>, де ρ<sub>0</sub> – експериментально визначена густина литих сплавів. Дослідження величини ерс комірок виконано в інтервалі 520–578 К (± 5 К) в газовій суміші H<sub>2</sub> та Ar<sub>2</sub>, взятих у молярному співвідношенні 1:9, при p ≈ 10<sup>5</sup> Па. Повнота зв'язування дифундуючих Ag<sup>+</sup> в рівноважну суміш фаз D підтверджена в окремих експериментах, шляхом РФА механічних сумішей порошкоподібних срібла та фаз D, витриманих у вказаному температурному інтервалі впродовж 7–10 хв. Значення ε отримані безпосередньо вольтметром з вхідним опором > 10<sup>10</sup> Ом.

### II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 зображено ізотермічний переріз (I) при T = 298 К. Поділ концентраційного простору здійснюють лінії двофазних рівноваг між точкою складу потрійної фази та точками подвійних фаз Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, BiSe, селену, вісмуту; між точками складу Ag<sub>2</sub>Se та вісмуту. Встановлений поділ властивий всій субсолідусній частині T-x-простору (I). Згідно рис. 1 синтез β'-AgBiSe<sub>2</sub>, BiSe та β-Ag<sub>2</sub>Se в ЕХК можливий за умови використання в якості структурного елемента D сплавів ділянок AgBiSe<sub>2</sub>-Se-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, AgBiSe<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-BiSe, AgBiSe<sub>2</sub>-BiSe-Bi та Ag<sub>2</sub>Se-AgBiSe<sub>2</sub>-Bi відповідно. Вибір кількісного співвідношення фаз для сплаву D в межах вказаних ділянок (I) є довільним. На рис. 2 зображено залежність ерс комірок від температури.

AgBiSe<sub>2</sub> належить до сімейства сполук складу A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>C<sup>VI</sup><sub>2</sub> (A – Cu, Ag; B – As, Sb, Bi; C – S, Se, Te). Середня концентрація валентних електронів на один атом становить 4,5. Кристалохімія розглядає дві моделі утворення ковалентних зв'язків в A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>C<sup>VI</sup><sub>2</sub> [5].

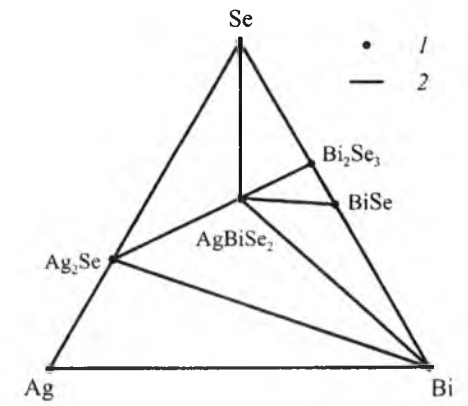


Рис. 1. Ізотермічний переріз T-x простору системи Ag–Bi–Se при T=298 К: 1, 2 – одно- та двофазні сплави відповідно.

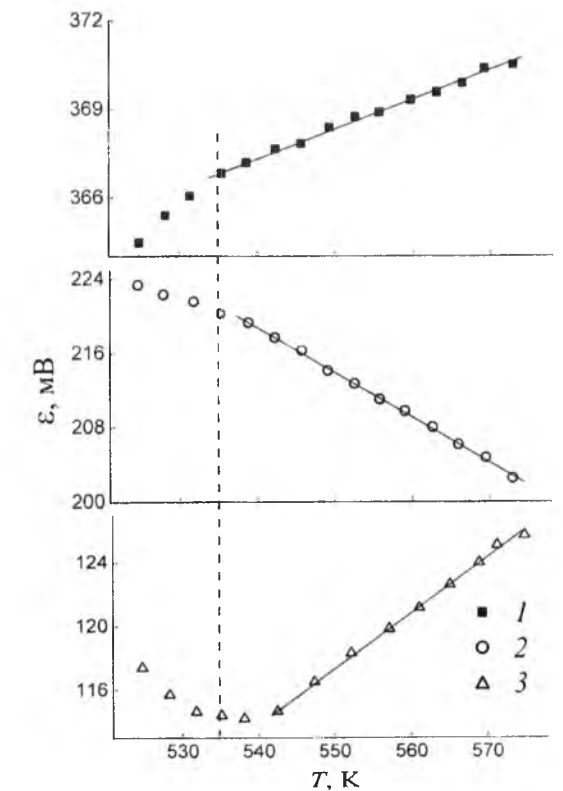


Рис. 2. Температурні залежності ерс комірок C|Ag|Ag|скло Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>|D|C синтезу в D: 1, 3 – AgBiSe<sub>2</sub>; 2 – AgBiSe<sub>2</sub>, BiSe.

Одна з них передбачає здійснення зв'язків електронами, що описуються чистими атомними p-функціями. Для таких зв'язків характерна октаедрична координація атомів в ґратці. Експериментами встановлено, що більшість сполук A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>C<sup>VI</sup><sub>2</sub> утворюють кубічну ґратку типу NaCl. Друга модель утворення хімічних зв'язків враховує іонні стани атомів. Згідно такої схеми A та B віддають по одному електрону двом атомам C. Ковалентні зв'язки виникають лише між атомами B та C, які і забезпечують “жорсткий каркас” ґратки. Іони A є квазівільними, знаходяться в середині ґратки та забезпечують її електронейтральність. Сплави з ґратками такої структури мають характеризуватись

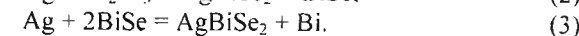
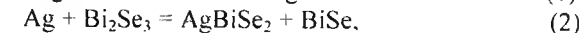
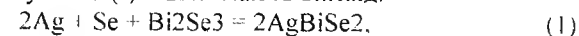
значними абсолютними значеннями іонної ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ) складової електропровідності. Для кристалічних різновидностей низькотемпературної модифікації потрійної фази ( $\beta\text{-AgBiSe}_2$ ,  $T < 578 \text{ K}$ ) прогнозується відмінність у періодичності пошарового включення структур  $\alpha\text{-AgBiSe}_2$  [10].

### 2.1. Термодинамічні властивості $\beta\text{-AgBiSe}_2$ , $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ та $\text{BiSe}$ в інтервалі температур 535–578 К.

Рівноважний сплав  $D$  ділянки  $\text{AgBiSe}_2\text{-Se-Bi}_2\text{Se}_3$  сформовано з  $\text{Ag}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , взятих у молярному співвідношенні 1:1:1. Сплав ділянки  $\text{AgBiSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-BiSe}$  сформовано з  $\text{Ag}$  та  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , взятих у молярному співвідношенні 1:2. Сплав з ділянки  $\text{AgBiSe}_2\text{-BiSe-Bi}$  сформовано з  $\text{Ag}$  та  $\text{BiSe}$ , взятих у молярному співвідношенні 1:4. Рівноважні сплави  $D$ , трьох ділянок належать трьом січним концентраційного трикутника (1) проведеним через точку складу срібла та точки сполук  $\text{AgBiSe}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{BiSe}$ .

Рівняння потенціалоформуючих реакцій срібла із сплавами  $D$  зазначених ділянок концентраційного

трикутника (1) в ЕХК мають вигляд:



Для температурної залежності ерс комірок отримані наступні рівняння:

$$\epsilon_1 = 0.31774 + 0.0921 \cdot 10^{-3} T (\text{В}), R^2 = 0.9849, \quad (4)$$

$$\epsilon_2 = 0.48139 - 0.486 \cdot 10^{-3} T (\text{В}), R^2 = 0.9978, \quad (5)$$

$$\epsilon_3 = -0.061283 + 0.3254 \cdot 10^{-3} T (\text{В}), R^2 = 0.9964. \quad (6)$$

Реакції (1) та (3) ендотермічні, а реакція (2) екзотермічна. Енергії Гіббса реакцій

$$-\Delta G_T = nF\epsilon(T), \quad (7)$$

у випадку (1), (3) більші, а для (2) менші теплового ефекту  $-\Delta H$  в гальванічному елементі на величину ентропійного доданку  $T\Delta S$ , де  $n = 1$ ,  $F = 96487.1 \text{ Кл/моль}$  валентність потенціалоформуючого іона ( $\text{Ag}^+$ ) та число Фарадея відповідно.

Згідно (1)–(3):

$$\Delta G_{T,(1)} = \Delta G_{T, \text{AgBiSe}_2} - \frac{1}{2} \Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3} - \frac{1}{2} \Delta G_{T, \text{Se}} - \Delta G_{T, \text{Ag}}, \quad (8)$$

$$\Delta G_{T,(2)} = \Delta G_{T, \text{AgBiSe}_2} + \Delta G_{T, \text{BiSe}} - \Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3} - \Delta G_{T, \text{Ag}}, \quad (9)$$

$$\Delta G_{T,(3)} = \Delta G_{T, \text{AgBiSe}_2} + \Delta G_{T, \text{Bi}} - 2\Delta G_{T, \text{BiSe}} - \Delta G_{T, \text{Ag}}, \quad (10)$$

де  $\Delta G_{T, \text{AgBiSe}_2, \text{Bi}_2\text{Se}_3, \text{BiSe}}$  – енергії Гіббса процесу утворення  $\beta\text{-AgBiSe}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{BiSe}$  із елементів при температурі  $T$ ;  $\Delta G_{T, \text{Ag}, \text{Bi}, \text{Se}}$  – доданки  $\Delta G_{T,(1)-(3)}$ , обумовлені зміною теплоємності елементів при нагріві від 298 К до температури  $T$ . Виконані в наближенні  $\Delta C_p = \text{const}$  розрахунки вкладів  $\Delta G_{T, \text{Ag}, \text{Bi}, \text{Se}}$  в  $\Delta G_{T,(1)-(3)}$  становлять  $< 0,5\%$ . Нехтуючи вкладами змін теплоємностей елементів в значення  $\Delta G_{T,(1)-(3)}$  одержимо

$$\Delta G_{T,(1)} = \Delta G_{T, \beta\text{-AgBiSe}_2} - \frac{1}{2} \Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3}, \quad (11)$$

$$\Delta G_{T,(2)} = \Delta G_{T, \beta\text{-AgBiSe}_2} + \Delta G_{T, \text{BiSe}} - \Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3} \quad (12)$$

$$\Delta G_{T,(3)} = \Delta G_{T, \beta\text{-AgBiSe}_2} - 2\Delta G_{T, \text{BiSe}}. \quad (13)$$

В наближенні незначних відмінностей термодинамічних функцій фаз в межуючих трифазних ділянках концентраційного трикутника (1), (11)–(13) утворюють систему лінійних рівнянь з трьома невідомими  $\Delta G_{T, \beta\text{-AgBiSe}_2}$ ,  $\Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3}$  та  $\Delta G_{T, \text{BiSe}}$ . Розв'язком системи рівнянь відносно невідомих параметрів отримано:

$$\Delta G_{T, \beta\text{-AgBiSe}_2} = 4\Delta G_{T,(1)} - 2\Delta G_{T,(2)} - \Delta G_{T,(3)}. \quad (14)$$

$$\Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3} = 6\Delta G_{T,(1)} - 4\Delta G_{T,(2)} - 2\Delta G_{T,(3)}, \quad (15)$$

$$\Delta G_{T, \text{BiSe}} = 2\Delta G_{T,(1)} - \Delta G_{T,(2)} - \Delta G_{T,(3)} \quad (16)$$

Враховуючи (4)–(7), (11)–(13) рівняння (14)–(16) набудуть вигляду

$$\Delta G_{T, \beta\text{-AgBiSe}_2} = (-35.7 - 97.9 \cdot 10^{-3} T) \text{ кДж/моль}, \quad (17)$$

$$\Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3} = (-10.1 - 178 \cdot 10^{-3} T) \text{ кДж/моль}, \quad (18)$$

$$\Delta G_{T, \text{BiSe}} = (-20.8 - 33.3 \cdot 10^{-3} T) \text{ кДж/моль}. \quad (19)$$

Рівняння (17)–(19) визначають усереднені по межуючих трифазних ділянках концентраційного трикутника (1) термодинамічні властивості граничних твердих розчинів на основі структурної різновидності низькотемпературної модифікації потрійної фази  $\beta\text{-AgBiSe}_2$ , фаз  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  та  $\text{BiSe}$  в інтервалі температур 535–578 К. Числові значення термодинамічних функцій фаз в стандартному стані внесено в таблицю. В роботі [6] ентальпії  $-\Delta H^0$  утворення  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  та  $\text{BiSe}$  стехіометричного складу із елементів в стандартних умовах охарактеризовані значенням 140 кДж/моль та 53 кДж/моль відповідно. Отримані в (18), (19) значення ентальпії утворення сполук в стандартних умовах характеризують їх як фази змінного складу.

Таблиця

Значення термодинамічних функцій фаз системи  $\text{Ag-Bi-Se}$

Фаза	$p$ , Па	$T$ , К	$-\Delta G^0$ , кДж/моль ( $\pm 0,1$ )	$-\Delta H^0$ , кДж/моль ( $\pm 0,1$ )	$\Delta S^0$ , Дж/(моль·К) ( $\pm 0,5$ )
$\beta\text{-AgBiSe}_2$	$10^5$	535	88,1	35,7	97,9
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$10^5$	535	105,4	10,1	178
$\text{BiSe}$	$10^5$	535	38,6	20,8	33,3

### Висновки

Отримано аналітичні рівняння температурної

залежності енергії Гіббса утворення із елементів граничних твердих розчинів на основі сполук  $\beta\text{-AgBiSe}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  та  $\text{BiSe}$  системи  $\text{Ag-Bi-Se}$  в інтервалі температур 535–578 К. В рівняннях враховано експериментальні дані про спосіб поділу субсолідусної частини  $T$ - $x$ -простору системи  $\text{Ag-Bi-Se}$ , зміст потенціалоформуючих реакцій (структурні зміни в  $\text{AgBiSe}_2$ , властивості подвійних та потрійної сполук як фаз змінного складу), температурну залежність ерс гальванічних елементів. Значення термодинамічних функцій фаз в стандартному стані для інтервалу 535–578 К розраховані в наближенні  $\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \frac{\partial \Delta S}{\partial T} = 0$ .

Мороз М.В. – к.ф.-м.н., ст. викладач;  
Миколайчук О.Г. – к.ф.-м.н., професор;  
Прохоренко М.В. – к.ф.-м.н., ст. викладач;  
Мороз В.М. – к.ф.-м.н., доцент.

- [1] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник (Наука, Москва, 1979).
- [2] М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов (Металлургиздат, Москва, 1962).
- [3] R. Blachnik, B. Gather, J. Less. Common. Metals. 48(2), 205 (1976).
- [4] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина и др., Полупроводниковые соединения, их получение и свойства (Наука, Москва, 1967).
- [5] В.Я. Угай, Введение в химию полупроводников (Высшая школа, Москва, 1965).
- [6] K.C. Mills, Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides (Butterworth, London, 1974).
- [7] А.Г. Морачевский, Г.Ф. Воронин, В.А. Гейдерих, И.Б. Куценок, Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем (Академкнига, Москва, 2003).
- [8] Stoe WinX<sup>POW</sup>, version 2.21, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, (2007).
- [9] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for Windows (version 2.3). Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, (1999).
- [10] А. Верма, П. Кришна, Полиморфизм и политипизм в кристаллах (Мир, Москва, 1969).

M.V. Moroz<sup>1</sup>, O.G. Mykolaychuk<sup>2</sup>, M.V. Prokhorenko<sup>3</sup>, V.M. Moroz<sup>1</sup>

### Thermodynamic Properties of Intermediate Phases of the Ag-Bi-Se System in the Temperature Range 535-578 K

<sup>1</sup> Department of physics National University of Water Management and Nature Resources Use, 11, Soborna Str., Rivne, 33000, e-mail: riv018@i.ua

<sup>2</sup> Department for metal physics Ivan Franko National University, 8a, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005

<sup>3</sup> Department of cartography and geospatial modeling Lviv Polytechnic National University, 12, Stepana Bandery Str, Lviv, 79013

In the galvanic elements  $\text{C}|\text{Ag}|\text{AgI}|\text{glass Ag}_2\text{GeS}_3|\text{D}|\text{C}$  (C – current electrodes, D – heterophase alloys of the  $\text{Ag-Bi-Se}$  system.  $\text{AgI}|\text{glass Ag}_2\text{GeS}_3$  – two layer membrane with pure ionic ( $\text{Ag}^+$ ) conductivity) synthesis  $\text{Ag}$  with heterophase alloys of system was exercise. Data on the emf temperature dependence of galvanic elements are used to calculate the values of thermodynamic function of  $\beta\text{-AgBiSe}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{BiSe}$  phases in the temperature range 535–578 K.



Т.О. Парашук

## Температурні залежності термодинамічних параметрів кристалів CdTe та CdSe

Кафедра фізики і хімії твердого тіла  
Фізико-хімічний інститут

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: taras-parashchuk@i.ua

На основі аналізу кристалічної та електронної будови кристалів CdX (X=Te, Se) у кубічній фазі побудовано кластерні моделі для розрахунку геометричних та термодинамічних параметрів. Згідно теорії функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного валентного базисного набору B3LYP визначено температурні залежності енергії ΔE та ентальпії ΔH утворення, енергії Гіббса ΔG та ентропії ΔS. Одержані аналітичні вирази температурних залежностей представлених термодинамічних параметрів, які апроксимовані із даних квантово-хімічних розрахунків за допомогою математичного пакету Maple 14.

**Ключові слова:** DFT, моделі кластерів, калориметричні вимірювання, термодинамічні параметри.

Стаття поступила до редакції 10.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Серед напівпровідників, що вже давно знайшли широке застосування, значну роль відіграють сполуки типу A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>. Селенід та телурид кадмію є одними із найбільш перспективних. Цьому сприяє прозорість в ІЧ області, рекордні фоторефрактивні властивості, здатність детектувати іонізуючі випромінювання, ефективно перетворювати сонячну енергію в електричну та багато іншого.

CdTe знаходить широке використання у медицині, ядерній енергетиці, нелінійній та ІЧ оптиці, військовій техніці і т.д. Він є перспективним матеріалом для виготовлення поглинаючих шарів сонячних перетворювачів, фотодетекторів, світлодіодів, електро-люмінесцентних приладів [1-2]. Також особливу увагу останнім часом привертають шари CdSe як одна з складових гетеропереходу p-ZnTe-n-CdSe, границя розділу якого близька до ідеальної. Такі гетеропереходи, зокрема, можуть бути використані у інтегральних детекторах іонізуючого випромінювання.

Необхідно відзначити, що для максимально ефективної реалізації описаних застосувань потрібна велика за обсягом інформація про властивості кристалів. Серед них визначне місце посідають термодинамічні параметри. Дослідження цих параметрів у напівпровідниках є важливим для розуміння процесів фононного теплопереносу у твердих тілах, отримання інформації про динаміку кристалічної решітки, у процесах взаємодії фононів

один з одним та із дефектами. Однак, наявний в літературі експериментальний матеріал таких кристалів недостатній, а існуючі теорії розрахунку термодинамічних параметрів дають лише якісну картину і не завжди дозволяють інтерпретувати експериментальні результати для реальних кристалів. У зв'язку із цим, актуальною є розробка альтернативних методів дослідження, які б дозволили отримати нову і доповнити уже існуючу інформацію про механізми теплових процесів у даних кристалах. Знання величин цих параметрів дозволить проводити синтез кристалів CdTe та CdSe із наперед заданими властивостями.

У даній роботі, на основі *ab initio* розрахунків з використанням відомих кристалографічних даних, запропоновано нові підходи до визначення величини важливих термодинамічних параметрів сфалеритних кристалів CdX (X=Se, Te) і їх температурних залежностей.

### 1. Фізико-хімічні властивості

Для напівпровідникових кристалів CdSe при звичайному тиску характерним є диморфізм. Залежно від умов приготування, він кристалізується або як сфалерит (просторова група F43m) або як вюрцит (просторова група P63mc). У роботі [3] повідомляється про те, що перехід із кубічної фази в гексагональну відбувається при температурі 368 К. У зразках, виготовлених при вищій температурі

зберігається гексагональна структура [3]. Однак спостерігається розкид значень параметрів решітки таких кристалів, який вказує на присутність домішок або дефектів упаковки. Модифікація цинкової обманки була отримана при кімнатній температурі осадженням з розчину [2]. При температурах вищих 2000 К структура цинкової обманки стає нестабільною [4]. Тверді розчини кадмію складу мають структуру цинкової обманки в області складів від 10 до 30 мол. % CdSe. Значення сталої ґратки згідно [4]  $a = 6,052 \text{ \AA}$ . Автори [2] повідомляють про те, що кубічна фаза CdSe нестійка, при температурі 403 К вона частково переходить в гексагональну модифікацію. Повне перетворення відбувається за 18 годин при температурах вище 973 К. Авторами [5] наводяться два значення для температури переходу сфалерит-вюрцит: літературні дані  $T = 1512 \text{ K}$ , та обчислена ними величина  $T = 1634 \text{ K}$ . Тобто питання температури поліморфного переходу між модифікаціями «сфалерит-вюрцит» є неоднозначним.

Сталі ґратки для кадмію селеніду, розраховані *ab initio* методами та досліджені експериментально для структури сфалериту становили  $a_{\text{exp}} = 6,052 \text{ \AA}$  та  $a_{\text{calc}} = 5,929 (\pm 2\%) \text{ \AA}$ .

Ширина забороненої зони CdSe  $E_g = 1,7 \text{ eV}$  [6], [7]. У роботі [8] наведено дещо інше значення ширини забороненої зони, визначене з електричних вимірювань, порядку 1,88 eV, а оптичні дослідження дають величину 1,83 eV. Зазвичай провідність CdSe прийнято вважати n-типу. Власними донорними центрами є вакансії селену [8]. Температура плавлення  $T = 1512 \text{ K}$  [9], також у [10] зазначено дещо вищу температуру плавлення –  $T = 1563 \pm 10 \text{ K}$ .

Кадмію телурид, з температурою плавлення 1365°K [11], найбільш легкоплавкий матеріал із групи сполук A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>. Він кристалізується зазвичай у структурі сфалериту  $a = 6,481 \text{ \AA}$  [11],  $d(\text{A-B}) = 2,8 \text{ \AA}$  [12],  $d(\text{A-A}) = 4,58 \text{ \AA}$  [13], яка є стабільною до температур 1000 К [2]. При цьому, кожний атом A(B) розмішений у центрі правильного тетраедра, в чотирьох вершинах якого знаходяться атоми іншого елемента B(A).

Телурид кадмію належить до сполук з великою шириною забороненої зони, величина якої рівна 1,5 eV [4].

В інтервалі температур 300-700 К концентрація власних носіїв струму варіює в межах  $2,0 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Звідси можна зробити висновок, що в області кімнатних та високих температур домішки, власні дефекти та їх можливі комплекси відіграють основну роль в утворенні носіїв заряду [4].

Найбільш раціональним методом синтезу сполук АІІВІ є метод синтезу з парів компонентів, оскільки такий процес може проводитися при низьких температурах, при яких склад утворених кристалів безпосередньо задається складом парової фази, тиск якої дорівнює атмосферному. Чистота матеріалу визначається в цьому випадку чистотою вихідних компонентів. Температури випаровування компонентів при проведенні процесів синтезу невеликі (573-1073 К), а тому відсутня потреба у

виготовленні особливих контейнерів. При синтезі селенідів можна використовувати замість елементарного селену його летючий гідрид HgSe, який при температурі синтезу (1173-1373 К) дисоціює на елементи Hg і Se [14].

Також у [9] описано наступний спосіб вирощування кристалів селеніду кадмію. Полікристалічний CdSe вирощували з порошку у скляній ступці і згодом вставляли у кварцеву ампулу довжиною 16 см і діаметром 12 мм під тиском 133,32 Па. Вирощування проводилось у двозонній печі з розплаву за класичним методом (методом Бріджмена) в якому ампулу повільно пересувають зі швидкістю 1,5 мм/год з використанням витягувача з двигуном з контрольованою швидкістю. Спочатку ампулу нагрівають при температурі 1523 К протягом 24 годин. Під час плавлення ампулу увесь час повинна струшуватись за допомогою механічної системи для забезпечення гомогенності. Потім ампулу з її вмістом переміщували у область кристалізації (1323 К). Під час вирощування температура підтримувалась сталою в межах  $\pm 5 \text{ K}$ . Для переміщення ампули через двозонну трубу печі необхідний восьмиденний період. Вирощений зразок CdSe прилипає до пластини і відколюється в напрямку рядка зразків. Вирощені таким методом зразки виявились ідеальними у напрямку {100} [9].

### II. Розрахунок термодинамічних параметрів

#### 2.1. Моделі кластерів

У сфалеритній структурі CdTe, кожен атом A(B) розмішений у центрі правильного тетраедра, в чотирьох вершинах якого знаходяться атоми іншого елемента B(A) відповідно. При цьому, хімічний зв'язок між двома атомами Cd-X (X= Se, Te), враховуючи конфігурацію валентних електронів Cd-5s<sup>2</sup>, та Te-5p<sup>4</sup> (Se-4p<sup>4</sup>), здійснюється за рахунок участі трьох електронів атома халькогену та одного електрона атома металу.

Для розрахунків термодинамічних параметрів нами запропоновано моделі двох кластерів: «малого» (рис. 1,а) та «великого» (рис. 1,б).

У «малому» кластері структури сфалериту CdX (Cd+4X) компенсація обірваних зв'язків реалізована чотирма електронами атома Карбону С та одним електроном атома Гідрогену Н, що відповідає формулі CdC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (рис.1,а).

Модель «великого» кластера включає у собі крім трьох структур попереднього кластера (рис. 1,а) ще атоми Cd і X (X=Se, Te), що відповідає формулі Cd<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>X<sub>12</sub> (рис. 1,б).

Збереження геометричних параметрів після оптимізації у межах 2% похибки визначає раціональність такого вибору. Застосування представленої кластерної моделі дозволяє проводити розрахунки термодинамічних характеристик з достатньою точністю навіть при використанні невеликих кластерів.



## 2.2. Методика розрахунку

У наближенні жорсткої молекули [2] ентальпія утворення  $H$  кристалів визначається як:

$$H \approx H_{elec} + H_{vib}^0 + E_{vib}(T) + H_{rot}(T) + H_{trans}(T) + RT, \quad (1)$$

де  $H_{elec}$  – електронна складова ентальпії,  $H_{vib}$  – коливна складова ентальпії,  $H_{vib}^0$  – ентальпія нульових коливань,  $H_{rot}$  – обертальна складова ентальпії,  $H_{trans}$  – поступальна складова ентальпії,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура. Аналогічним чином розраховувалася енергія утворення  $\Delta E$ .

Ентропія кристалу у загальному випадку визначається сумою складових:

$$\Delta S = S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} + S_{elec} - nR[\ln(nN_0) - 1], \quad (2)$$

де  $N_0$  – стала Авогадро,  $n$  – число молів молекул,  $M$  – маса молекули.

Розрахувавши вклади енергії нульових коливань і окремих ентропійних членів молекул реагентів  $A(Cd)$  і  $B(Se, Te)$ , можна обчислити вільну енергію Гіббса кристалу при заданій температурі  $T$ .

$$\Delta G = H_A - H_B + \frac{1}{2} \sum_{i \in A} hv_i - \frac{1}{2} \sum_{j \in B} hv_j - T(S_{vib}^A - S_{vib}^B + S_{rot}^A - S_{rot}^B + S_{trans}^A - S_{trans}^B). \quad (3)$$

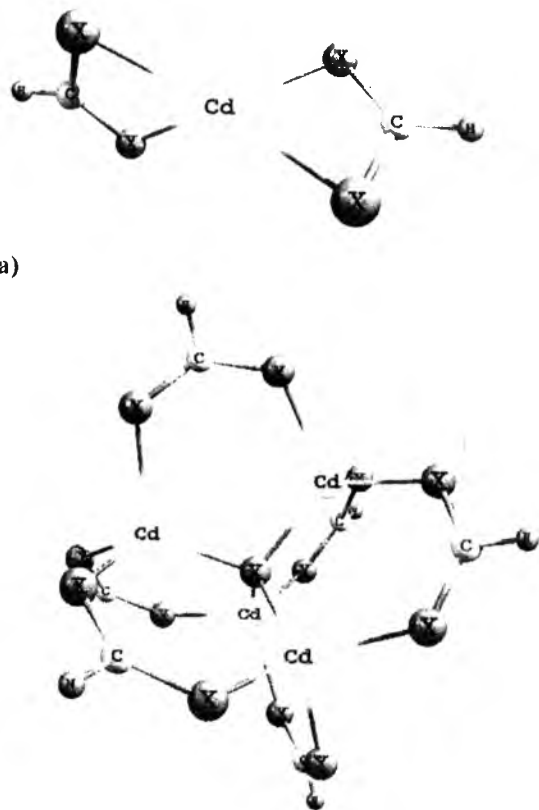


Рис. 1. Модель кластерів А ( $Cd_2C_2H_2X_4$ ) (а) і В ( $Cd_4C_6H_6X_{13}$ ) (б) відповідно для кубічної фази  $CdX$  ( $X=Se, Te$ ).

При обчисленні  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$

використовувалися наступна методика врахування початкових умов, яка показана на прикладі енергії утворення  $\Delta E$ . Спочатку розраховували енергію утворення  $\Delta E_A$  кластера А (рис. 1,а) згідно [2]:

$$\Delta E_A = E - \sum E_{el} + \sum E_{at}, \quad (4)$$

де  $E$  – загальна енергія системи;  $E_{el}$  – електронна енергія атомів, що складають систему (у атомарному стані);  $E_{at}$  – енергія атомізації атомів. Загальна та електронна енергії системи бралися з результатів розрахунку, а всі інші величини – із довідникових матеріалів [15].

Аналогічним чином була розрахована енергія утворення  $\Delta E_B$  кластера В (рис. 1 В). Після цього від енергії утворення кластера В віднімалися потрібна величина енергії утворення кластера А. Тобто, від величини енергії утворення кластера, що складається із фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась енергія утворення трьох лігандів. Отримане значення цієї величини можна віднести до реального кристала [5]:

$$\Delta E = \Delta E_B - 3 \cdot \Delta E_A. \quad (5)$$

На основі обчислених коливальних спектрів проведено розрахунок термодинамічних характеристик кристалів  $CdTe$  при різних температурах (рис.2-4).

## 2.3. Деталі розрахунку

Першим кроком у нашому розрахунку було визначення таких кристалографічних параметрів утвореного кластера, при яких він мав мінімальну потенціальну енергію і максимально відповідав реальному розміщенню атомів у кристалі. Всі розрахунки починалися із SCF (Self-Consistent Field) процедури самоузгодження поля, оптимізації геометрії та наступного визначення стабільного мінімуму. Далі із використання отриманих кристалографічних параметрів обчислювалися частоти коливань атомів. Розрахунки проводилися з використанням теорії функціоналу густини і основ SBKJС параметризації. Представлені методи успішно застосовувалися у наших попередніх розрахункових дослідженнях сполук АІВВІ [16],[17]. Обчислення термодинамічних параметрів проводили за допомогою пакету програм Firefly (PCGAMES) в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору валентних електронів B3LYP [16]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

## III. Результати дослідження та їх обговорення

На рис. 2-5 представлено зміну енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , вільної енергії Гіббса  $\Delta G$  та ентропії  $\Delta S$  для кристалів  $CdX$  при температурі від 20 К до 800 К. Їх аналітичні вирази можна представити залежностями:

$CdSe$ :

$$\Delta E(T) = 0,1697 \cdot T + 103,58; \quad (6)$$

$$\Delta H(T) = 0,153 \cdot T + 103,58; \quad (7)$$

$$\Delta S(T) = 130,037 \ln(T) + 26,541; \quad (8)$$

$$\Delta G(T) = 0,7453 \cdot T + 76,174; \quad (9)$$

$CdTe$ :

$$\Delta E(T) = 0,0608 \cdot T + 240,25; \quad (10)$$

$$\Delta H(T) = 0,0442 \cdot T + 240,25; \quad (11)$$

$$\Delta S(T) = 43,743 \ln(T) - 101,28; \quad (12)$$

$$\Delta G(T) = 0,3995 \cdot T + 246,24. \quad (13)$$

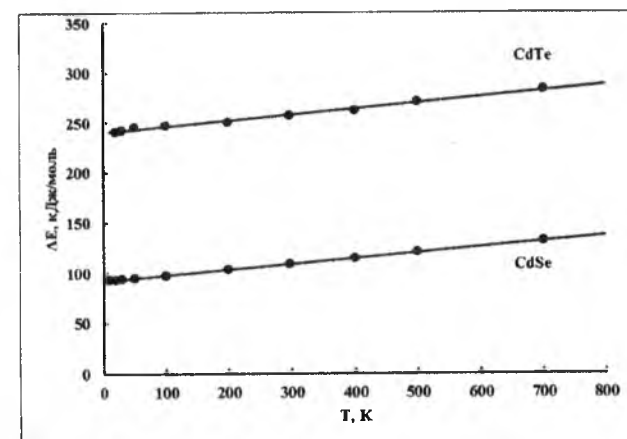


Рис. 2. Температурна залежність енергії  $\Delta E$  для сфалеритних кристалів  $CdSe, CdTe$ .

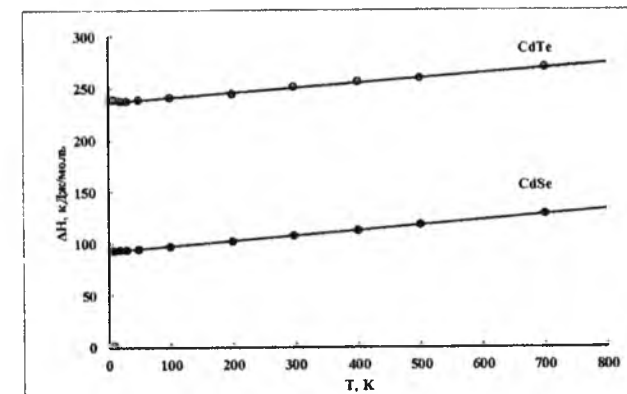


Рис. 3. Температурна залежність ентальпії утворення  $\Delta H$  для сфалеритних кристалів  $CdSe, CdTe$ .

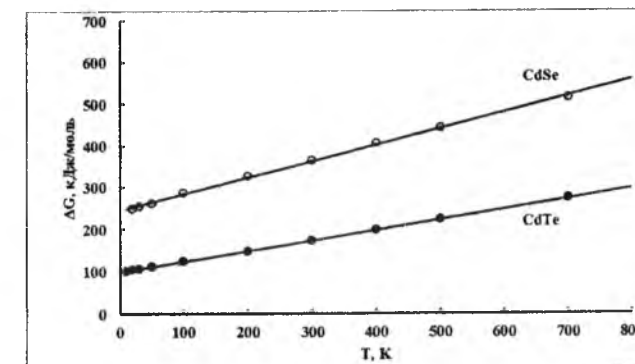


Рис. 4. Температурна залежність енергії Гіббса  $\Delta G$  для сфалеритних кристалів  $CdSe, CdTe$ .

Із рис. 2-4 видно, що енергія  $\Delta E$  та ентальпія  $\Delta H$  утворення рівномірно зростають на усьому досліджуваному діапазоні. А вільна енергія Гіббса  $\Delta G$  має більш стрімку зміну із температурою, що є логічним для напівпровідникових кристалів АІВВІ кубічної фази.

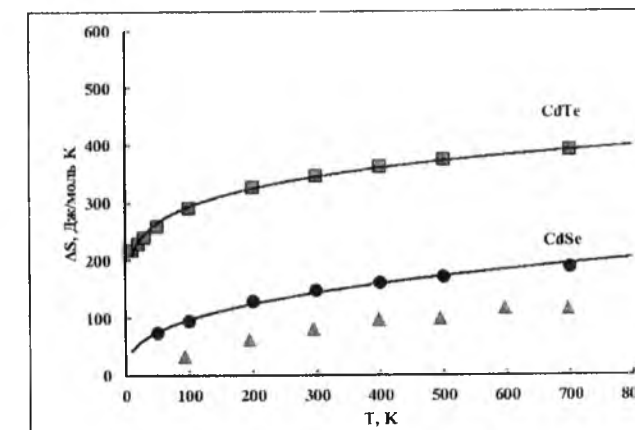


Рис. 5. Температурна залежність ентропії  $\Delta S$  для сфалеритних кристалів  $CdSe, CdTe$ .

На рис. 5 представлені температурні залежності ентропії для кристалів  $CdSe$  та  $CdTe$ , а також розрахункові дані для ентропії кадмій селеніду, взяті із роботи [28]. Із рисунка видно, що ентропія зростає на всьому температурному діапазоні, а також, що температурний фактор більше впливає на даний параметр при високих температурах.

У таблиці представлені табличні і розраховані нами значення геометричних і термодинамічних параметрів при нормальних умовах. Видно, що розрахований параметр ґратки  $a$  кластерних моделей добре узгоджується із відомими літературними даними, що дозволяє отримані результати розрахунку термодинамічних параметрів кластерних моделей ототожнювати із значеннями для реальних кристалів. Із таблиці також бачимо, що отримані значення термодинамічних параметрів узгоджуються із відомими літературними даними.

Основні структурні і термодинамічні характеристики CdSe та CdTe у кубічній фазі

Параметр	CdSe		CdTe	
	Літературні дані	Розрахунок	Літературні дані	Розрахунок
Стала ґратки а, Å	6.052 [18]	6,03	6.48 [13], [23]	6.46
Відстань між різнойменними атомами, Å	2,63 [19]	2,61	2,806 [12]	2,76
Ентальпія утворення, $-\Delta H_{298,15}$ , кДж/моль	136,5 [20]; 143,1±1,9 [21]; 144,9 [22]	107,1	286,6 ± 2,5 [24]; 214,2 [12]; 282,4 [25]	237,4
Енергія Гіббса, $-\Delta G_{298,15}$ , Дж/(моль·К)	96,7 [20]; 140,9±1,9 [21]; 141,6 [22]	118,2	287,19 [26]	360,6
Ентропія $S_{298,15}$ , Дж/(моль·К)	86,5±0,8 [21]; 83,3 [22]	129,83	191,63 [24]; 185,07 [25]	155,2

## Висновки

- На основі кристалічної та електронної будови кубічного CdTe, а також його фізико-хімічних властивостей запропоновано кластерні моделі для розрахунку термодинамічних параметрів кадмій телуридів. Представлено методику врахування граничних умов для кластерних моделей CdTe кубічної фази.
- Визначено температурні залежності термодинамічних параметрів кристалів CdTe: енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , ентропії  $\Delta S$  та енергії Гіббса  $\Delta G$ .
- Показано, що отримані результати можуть бути

використані для прогнозування властивостей кристалів CdTe при проведенні відпалу.

*Автор висловлює вдячність проф. Фрейку Д.М. за постановку задачі дослідження, обговорення кожного етапу розрахунку та цінні зауваження.*

*Робота спонсорується проектом НАТО «Наука заради миру» NATO.NUKR.SFPP 984536 і виконується в рамках держбюджетної теми №01074006768 Міністерства освіти і науки України.*

**Парашук Т.О.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] J.D. Bryan, D.R. Gamelin, Progress in Inorganic Chemistry, 54, 47 (2005).
- [2] С.А. Медведев, Физика и химия соединений АІІ ВІ, (Мир, М., 1970).
- [3] A.G. Lehmann, M. Bionducci, F. Bu, Journal of Non-Crystalline Solids 232-234, 421 (1998).
- [4] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк, Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості. (Іван Федоров, К., 2000).
- [5] D.A. Barlow, Journal of Physics and Chemistry of Solids 74, 406 (2013).
- [6] C. Mehta, J.M. Abbas, G.S.S. Saini, S.K. Tripathi, Chalcogenide Letters 4(11), 133 (2007).
- [7] L. Zuala, R. Madaka, P. Agarwal, Conference Papers in Energy.V, Article ID 257359, 4 pages (2013).
- [8] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова, Полупроводниковые материалы на основе соединений АІV ВІ, (Наука. М., 1987).
- [9] A. Abd - El Mongy, Egypt. J. Sol., 27 (1), 111 (2004).
- [10] А.Н. Георгобиани, М.К. Шейкман. Физика соединений АІІВІ (Наука, М. 1986).
- [11] N.N. Kolesnikova, V.V. Kveder, E.B. Borisenko, D.N. Borisenko, B.A. Gnesin, R.B. James, Journal of Crystal Growth 285, 339 (2005).
- [12] W. Biernack, U. Scherz, Ch. Schrepel, Physical Review B 56 (8) (1997).
- [13] V.P. Vasil'ev, Inorganic Materials 43 (2), 115 (2007).
- [14] В.И. Медведев. Введение в производство полупроводниковых материалов (Наука, М., 1979).
- [15] S. Lalitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu. A. Subbarayan, K. Natarajan. Solar Energy Materials & Solar Cells 82, 187 (2004).
- [16] R. Ahiska, D. Freik, T. Parashchuk, I. Gorichok, Turkish Journ. of Physics 38, 125 (2014).
- [17] T.O. Parashchuk, N.D. Freik, P.M. Fochuk, Physics and Materials Chemistry 2 (1), 14 (2014).
- [18] S.Zh. Karazhanov, L.C. Lew Yan Voon, Физика и техника полупроводников 39 (2) (2005).
- [19] Y. Matfaing, Cryst. Growth., 4, 317 (1981).
- [20] K.J. Bachmann, F.S.L. Hsu, F.A. Thiel, H.M. Kasper, Journal of Electronic Materials 6 (4) (1977).

- [21] Å. Olin, B. Nofang, E.G. Osadchii, L.-O. Ohman, E. Rosén Chemical thermodynamics of Selenium. Chemical thermodynamics. Volume 7. Organization for Economic Co-Operation and Development, 2005.
- [22] S.-H. Wei and A. Zunger. Journal of Crystal Growth. 86 1, (1988)
- [23] Ye. Bilevych, A. Soshnikov, L. Darchuk, M. Apatskaya, Z. Tsybrii, M. Vuychik, A. Boka, F. Sizov, O. Boelling, B. Sulkio-Cleff, Journal of Crystal Growth 275, 1177 (2005).
- [24] M.R. Lorenz, J. Phys. Chem. Solids 23, 1450 (1962).
- [25] K.-W. Benz, V. Babentsov, M. Fiederle, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 48/49, 189 (2004).
- [26] K.-W. Benz, V. Babentsov, M. Fiederle, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 48/49, 189 (2004).
- [27] H.Cui-E. Zeng Zhao-Yi, C. Yan, C. Xiang-Rong, C. Ling-Cang, Chinese Physics B. 17(10), 3867 (2008).
- [28] H.J. Hou, J.W. Yang, F. Hu, S.R. Zhang, S.X. Yang, Chalcogenide letters, 11, (3), 121, (2014).

Т.О. Parashchuk

### Temperature Dependences of Thermodynamic Parameters of CdSe and CdTe Crystals

Department of Physics and Chemistry of Solid State,  
Physical Chemical Institute

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

Based on the analysis of the crystal and electronic structure of CdX (X=Te, Se) crystals in the cubic phase cluster models have been built for calculation of the geometric and thermodynamic parameters. According to density functional theory (DFT) and using the hybrid B3LYP functional the temperature dependence of formation energy  $\Delta E$ , formation enthalpy  $\Delta H$ , Gibbs free energy  $\Delta G$  and entropy  $\Delta S$  have been defined. In the work have been derived analytical expressions of temperature dependences of the presented thermodynamic parameters, which have been approximated by a quantum-chemical calculation data using mathematical package Maple 14.

## For CdTe:

$$\text{Gibbs potential: } \Delta G(T) = 0,3995 \cdot T + 246,24$$

$$\text{Formation energy: } \Delta E(T) = 0,0608 \cdot T + 240,25$$

$$\text{Enthalpy of formation: } \Delta H(T) = 0,0442 \cdot T + 240,25$$

$$\text{Entropy: } \Delta S(T) = 43,743 \ln(T) - 101,28$$

## For CdSe:

$$\text{Gibbs potential: } \Delta G(T) = 0,7453 \cdot T + 76,174$$

$$\text{Formation energy: } \Delta E(T) = 0,1697 \cdot T + 103,58$$

$$\text{Enthalpy of formation: } \Delta H(T) = 0,153 \cdot T + 103,58$$

$$\text{Entropy: } \Delta S(T) = 130,037 \ln(T) + 26,541$$

**Keywords:** DFT, model clusters calorimeter measuring the thermodynamic parameters.

УДК 538.945.7 + 544.015.4

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, Т.О. Парашук, Б.П. Волочанська

## Теплоємність і температура Дебая кристалів CdTe, CdSe

Фізико-хімічний інститут,

Кафедра фізики і хімії твердого тіла

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: taras-parashchuk@i.ua

На підставі результатів *ab initio* розрахунків кристалічної структури молекулярних кластерів визначено температурні залежності теплоємності кристалів CdTe і CdSe при сталому об'ємі  $C_V$  та тиску  $C_p$ . Комп'ютерні розрахунки здійснювали згідно теорії функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного валентного базисного набору B3LYP. Також було проведено синтез та калориметричні дослідження кадмій телуриду. Експериментальні результати порівняно із теоретично розрахованими даними. На основі температурної залежності ізохорної теплоємності  $C_V$  розраховано температури Дебая  $\Theta$  для даних матеріалів.

**Ключові слова:** кластерні моделі, DFT, кадмій халькогеніди, теплоємність, температура Дебая.

Стаття поступила до редакції 11.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Завдяки унікальному набору фізичних властивостей, CdTe є перспективним матеріалом для виготовлення на його основі цілого ряду високоефективних пристроїв ядерної енергетики, геліотехніки, опти- та акустoeлектроніки, X- і гамма-детекторів, підкладок для епітаксійного росту [1-3]. У свою чергу CdSe є важливим матеріалом для розвитку різних сучасних технологій твердотільних пристроїв, таких як тонкоплівкові транзистори високої ефективності, світлодіоди, сонячні батареї [4], детектори радіаційного випромінювання та нелінійні оптичні прилади [5].

Напівпровідникові кристали, нанокристали і плівки CdSe та CdTe, як чисті, так і з вмістом домішок користуються високим технологічним інтересом завдяки стабільним властивостям при високих потужностях і температурах.

Однак, наявні в літературі експериментальні результати дослідження представлених напівпровідникових кристалів є недостатніми, а існуючі теорії розрахунку термодинамічних параметрів дають лише якісну картину і не завжди дозволяють інтерпретувати експериментальні результати для реальних кристалів. У зв'язку із цим актуальною є розробка альтернативних методів дослідження, які б дозволили отримати нову і

доповнити уже існуючу інформацію про механізми теплових процесів у даних кристалах.

Методи комп'ютерної квантової хімії є ефективними у вирішенні представлених задач. У роботі, на основі *ab initio* розрахунків, запропоновано методику визначення температурної залежності теплоємності  $i$ , з її застосуванням, проведений розрахунок температури Дебая кристалів CdX (X = Te, Se). Отримані розрахункові значення  $C_p$  для CdTe порівняно із значеннями калориметричних досліджень.

### I. Теорія розрахунку

Інтерес до розрахунку температури Дебая  $\Theta$  збільшується як із сторони напівемпіричних, так і зонних методів розрахунку, за рахунок того, що модель Дебая пропонує простий, але дуже ефективний спосіб опису фононного внеску в енергію Гіббса кристалічної фази. Чисельні значення енергії Гіббса, які використовуються для розрахунку фазових діаграм, отримуються із використанням ряду підгоночних параметрів [6]. У отриманих таким чином значеннях відсутній будь-який фізичний зміст. Тобто, розраховані значення енергії Гіббса при конкретних температурах, а також оцінка  $\Delta G$  для метастабільних фаз, з використанням зазначених підходів, є досить сумнівним. Тому було висловлено

припущення [6], що енергія Гіббса кристалічної фази повинна бути знайдена із складових фізичних компонентів, тобто енергії основного стану, енергії коливань ґратки, енергії електронного збудження, енергії електронного упорядкування спінів і т.д. Представлена методика є дієвою для стабільних кристалічних фаз, що визначається широкою областю застосування методу. Однак основною проблемою представленої роботи є поліморфні структури, тому що їх фізичні властивості не є доступними експериментально. Мабуть, це і є та галузь, де теоретичні розрахунки можуть грати важливу роль.

Розрахунки повної енергії із перших принципів надають нам не лише властивості структури основного стану, але, із використанням моделі Дебая, дозволяють отримати теплофізичні властивості у широкому діапазоні температур. *Ab initio* розрахунки діаграми фазової рівноваги також показують, що врахування коливального внеску в енергію Гіббса, за рахунок використання моделі Дебая дають кращу збіжність із експериментальними результатами [6].

Для розрахунку фононної густини станів  $i$ , отже, температури Дебая, було запропоновано ряд підходів: методика із застосуванням підходу заморожених фононів, теорії лінійного відгуку розрахунків силових сталих, розрахунків пружних сталих [6]. Усі ці методи отримали широке застосування завдяки своїй простоті і легкості отримання результатів. Тим не менше, відомі літературні значення температур Дебая для більшості кристалів значно відрізняється між собою.

Саме тому, актуальним є пошук нових методів розрахунку температури Дебая, як визначального параметра фононного спектру. Досить простим у реалізації способом розрахунку  $\Theta$  є обчислення цього параметра із теплоємності, яка в свою чергу може бути як розрахована, так і виміряна експериментально.

За уявленнями квантової фізики внутрішня енергія кристалічної решітки складається з нульової енергії, яка не залежить від температури, і з енергії фононного газу, безпосередньо пов'язаної з енергією температурних коливань кристалічної решітки. Фононний газ складається з квазічастинок - фононів, які підпорядковуються квантовій статистиці Бозе-Ейнштейна і виникають в процесі теплових коливань вузлів решітки. Частотний спектр таких коливань дискретний і має верхню межу максимально можливої частоти стоячих пружних хвиль, пов'язаної з просторовими параметрами решітки і діючими в ній пружними силами.

Теплова частина внутрішньої енергії коливань кристалічної решітки масою в один моль  $u_{\mu}(T)$ , згідно хвильової теорії Дебая і фононної теорії квантової механіки, визначається виразом:

$$u_{\mu} = 9RT \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (1)$$

де  $R$  - універсальна газова постійна;  $\Theta$  - характеристична температура Дебая;  $x$  -

безрозмірний параметр інтегрування, пропорційний відношенню температури Дебая  $\Theta$  до температури  $T$  кристала  $x = \frac{\Theta}{T}$ .

Продиференціювавши функцію (1) по температурі знаходимо аналітичний вираз для молярної ізохорної теплоємності  $c_{v\mu}(T)$ , який в теорії Дебая і квантовій механіці має відповідно вигляд:

$$c_{v\mu} = 9R \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (2)$$

При дуже низьких температурах, які відповідають умові:

$$T < \frac{\Theta}{40}, \quad (3)$$

Інтегральні функції (1) і (2) суттєво спрощуються:

$$u_{\mu} = \frac{3}{5} \pi^4 RT \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (4)$$

Тоді вираз для теплоємності при низьких температурах прийме вигляд:

$$c_{v\mu} = 2,4 \pi^4 R \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad (5)$$

В області високих температур, які відповідають умові

$$T > 2\Theta, \quad (6)$$

вирази (1), (2) для внутрішньої енергії та теплоємності кристалічної решітки асимптотично наближаються до відповідних виразів класичної молекулярної фізики (у тому числі до відомого закону Дюлонга і Пті)  $u_{\mu} = 3RT$ .

### II. Методи розрахунку

Розглянемо характер зв'язку Cd-Te (аналогічно Cd-Se) взявши до уваги їх електронну конфігурацію складових атомів: Cd-5s<sup>2</sup>, Te-5p<sup>4</sup> та Se-4p<sup>4</sup>. Тобто, у системі Cd-Te присутні два електрони металу та чотири електрони халькогену. Кожен атом металу (халькогену) має чотири сусідні атоми халькогену (металу), звідки слідує, що у зв'язку Cd-Te бере участь «півтора електрона» атома халькогену та «половина» електрона атома металу (два електрони на один зв'язок).

Граничні умови кластерів утворювалися на основі наступних висновків. Крайовому атому Телуру відповідає «півтора» електрони на зв'язок. Тобто, залишається «2,5 електрони», які не скомпенсовані. Для нейтралізації цих електронів у кластер додавалися атоми Карбону, які забирають чотири електрони від халькогену і ще один некомпенсований електрон нейтралізується атомом Гідрогену. Тобто на двох атомах Телуру є 5

нескомпенсованих електронів, які скомпенсовуються 5 електронами атомів Карбону і Гідрогену. Ще однією важливою умовою вибору даних крайових умов є близькі значення електронегативностей атомів Телуру і Карбону.

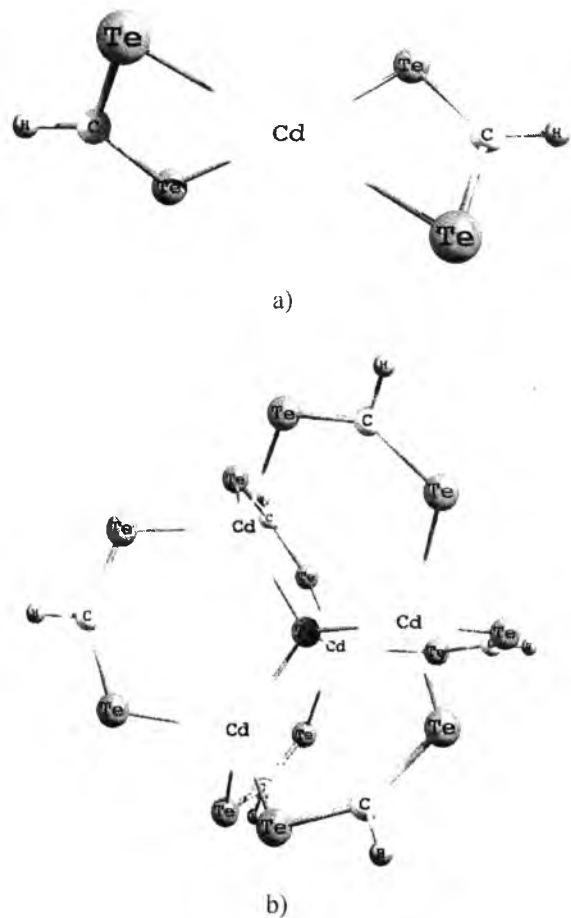


Рис.1. Модель кластерів А ( $CdC_2H_2Te_4$ ) (а) і В ( $Cd_4C_6H_6Te_{13}$ ) (б) відповідно.

Збереження геометричних параметрів після оптимізації у межах 2-% похибки доводить раціональність даного вибору. Застосування представленої кластерної моделі дозволяє проводити розрахунки термодинамічних характеристик з достатньою точністю навіть при використанні невеликих кластерів.

Тобто, у обчисленнях нами використовувалися дві кластерні моделі кадмій халькогенідів. Модель А включає атом кадмію, оточений двома дводендатними лігандами, і має загальну формулу  $CdC_2H_2Te_4$  (рис. 1, а). Кластер В, загальна формула якого  $Cd_4C_6H_6Te_{13}$ , містить атом кадмію, оточений чотирма атомами халькогену, що відповідає реальному кристалу; всі ці атоми чотирикоординовані (рис. 1, б).

Розрахунок термодинамічних параметрів проводили за допомогою пакету програм Firefly (PCGamess) в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору B3LYP валентних електронів [7]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з

використанням Chemcraft.

У результаті розрахунків нами отримано значення теплоємності при сталому об'ємі  $C_V$  та сталому тиску  $C_P$  кристалів цинк халькогенідів. Спочатку розраховували теплоємність  $C_V$  ( $C_P$ ) кластера А. Аналогічним чином була розрахована теплоємність  $C_V$  ( $C_P$ ) кластера В. Після цього від теплоємності утворення кластера В віднімалися потрібна величина теплоємності утворення кластера А, тобто, від величини теплоємності кластера, що складається із фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалися теплоємність трьох лігандів. Отримане значення цієї величини можна віднести до реального кристала [8].

### III. Результати розрахунку та їх обговорення

Температурні залежності для ізобарної теплоємності  $C_P$  зображені на рис. 2. Також, на цьому рисунку присутні експериментальні результати, які були отримані нами із калориметричних вимірювань. Одержані значення молярної ізохорної теплоємності  $C_V$  при різних температурах відображено на рис. 3.

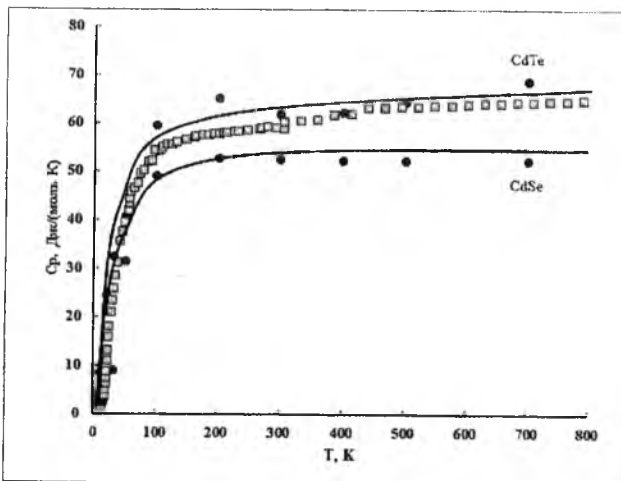


Рис. 2. Ізобарна молярна теплоємність для кристалів CdTe та CdSe відповідно: лінія – апроксимація аналітичною функцією, круги – *ab initio* розрахунок, квадрати – експеримент для CdTe.

Температурні залежності теплоємності кристалічних структур, згідно класичних законів, визначаються наступною функцією:

$$C = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (7)$$

де a, b, c – коефіцієнти, які залежать від структури і типу матеріалу.

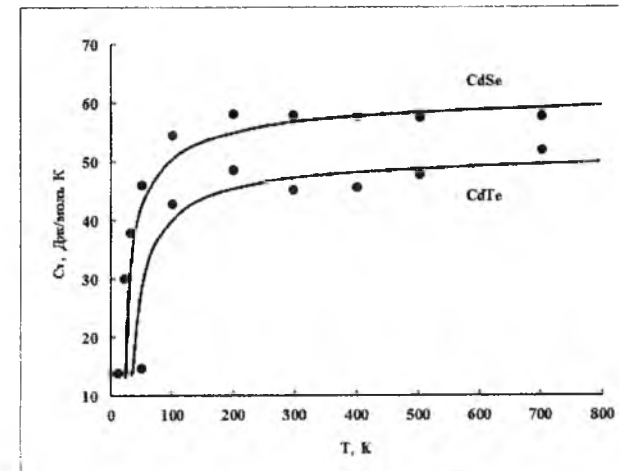


Рис. 3. Ізохорна молярна теплоємність для кристалів CdTe та CdSe відповідно: лінія – апроксимація аналітичною функцією, круги – *ab initio* розрахунок.

Отримані нами, аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей при сталому об'ємі, які були апроксимовані із квантово-хімічних розрахункових точок за допомогою математичного пакету Maple 14, описуються наступними рівняннями:

Для CdSe

$$C_V = 41,608 + 21,009 \cdot 10^{-3} T - 0,036 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (8)$$

$$C_P = 47,100 + 20,998 \cdot 10^{-3} T - 0,036 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (9)$$

Для CdTe:

$$C_V = 37,888 + 23,470 \cdot 10^{-3} T - 0,240 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (10)$$

$$C_P = 54,334 + 23,246 \cdot 10^{-3} T - 0,712 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (11)$$

Синтез кадмій телуриду проводили у кварцових ампулах шляхом сплавлення елементів кадмію (КД-0000) та телуру (ТВ-4) (згідно сертифікату, вміст основної речовини не менше, ніж 99,9999% та 99,9997%, відповідно) взятих в стехіометричних співвідношеннях, з точністю до  $10^{-4}$  г. Попередньо елементи додатково очищали методом зонної плавки. Концентрація фонових домішок у вихідних компонентах не перевищувала  $10^{-5}$  ваг.%. Отримані зразки CdTe періодично перевірялися на вміст неконтрольованих домішок методами атомного абсорбційного аналізу, вторинно-йонної, Оже- та лазерної мас-спектрометрії.

Вимірювання ізобарної теплоємності в температурному інтервалі 13-300 К проводились на установці типу КУ-300. А у діапазоні від 300 К до 800 К за допомогою диференційного охолоджуючого калориметра Parkin-Elmer. Принцип роботи якого ґрунтується на порівнянні теплових потоків зразка і еталону. Калориметричні вимірювання проводилися на кристалічних зразках масою до 12 мг і розмірами 2x2x4 мм.

Температура і енергія калібрування калориметра здійснювалися при розплаві чистих металів In, Sn, Bi, Al, Cu з відомими і точними значеннями температури і ентальпії плавлення.

Зауважимо, що в області низьких температур, експериментальні значення ізобарної теплоємності  $C_P$  добре співпадають із апроксимаційною розрахунковою кривою. А значення при температурах від 100 К до 300 К є занижені відносно теоретично розрахованих. Останнє може бути зумовлене впливом метастабільних поліморфних фаз, які проявляються у CdTe при даних температурах [11]. Хороша збіжність спостерігається при температурах вищих 300 К, а занижені значення можуть бути спричинені ангармонічністю коливань реального кристалу [9].

Також, необхідно звернути увагу на те, що для розрахунку величини теплоємностей досліджуваних сполук при 298,15 К, згладжені значення цього параметра були екстрапольовані до 0 К з використанням модельних рівнянь, які включають фононний внесок у теплоємність у вигляді комбінації функцій Дебая і Ейнштейна, а також електронну складову [10].

Потрібно відмітити, що отримані функції теплоємності від температури дають можливість розраховувати характеристичні температури Дебая, що, в свою чергу, дає розуміння процесів фононного теплопереносу у кристалах кадмій халькогенідів.

Результуючі значення квантово-хімічних розрахунків теплоємності при різних температурах підставляли у вираз (5) для низьких температур і вираз (2) для високих температур і розв'язували відносно величини  $\Theta$ .

У таблиці представлені розраховані нами та відомі літературні значення температури Дебая у діапазоні температур від 0 К до 700К.

Таблиця

		Температура Дебая $\Theta$ кристалів CdTe та CdSe										
		T, K	0	20	48	100	200	298	400	500	600	700
CdTe	Розрахунок		183.4	187.6	264.3	262.5	291.5	295.6	297.0	293.4	284.0	282.1
	Джерела		160 [12]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CdSe	Розрахунок		201,6	270,7	291,3	304,9	313,9	317,6	318,4	318,4	318,2	317,7
	Джерела		193,5 [11]; 209 [11]	-	-	-	-	233,7 [11]; 193 [11]	279,10 [13]	-	245,4 [11]	-

У роботі [12], температура Дебая для телуриду кадмію була розрахована з використанням значення теплоємності  $C_V$  та табличного значення функції Дебая в діапазоні від низьких до кімнатних температур. Представлені результати відповідають отриманим нами результатам.

Розраховане значення температури Дебая при температурах 0 К, 298 К, 400 К та при 600 К для кристалів CdSe порівняно із значеннями робіт [11], [13]. У роботі [11] проведені розрахунки методом теорії функціоналу густини із використанням двох різних наближень для врахування обмінно-кореляційних внесків: GGA та LDA. Тенденція зміни температури Дебая у порівнянні із розрахованими нами результатами є подібною для усього представленого діапазону температур.

Із таблиці видно, що температура Дебая змінюється із температурою на величину не більшу ніж 20 %, що є прогнозовано при порівнянні теорії Дебая із експериментальними результатами. Також, обґрунтованим є те, що параметр  $\Theta$  спадає із зростанням порядкового номеру елемента, оскільки границя максимальної частоти коливань залежить від енергії ґратки.

## Висновки

1. На основі кристалічної та електронної будови кубічних CdSe, CdTe запропоновано кластерні моделі для розрахунку теплоємностей при сталому тиску  $C_p$  та  $C_V$ , представлено методику врахування граничних умов.
2. Отримано аналітичні вирази для температурних залежностей теплоємності кристалів кубічної фази CdSe, CdTe при сталому об'ємі  $C_V$ .
3. Визначено температури Дебая для кадмій халькогенідів у діапазоні температур від 20 К до 700 К.

*Робота виконана в рамках держбюджетної теми №01074006768 Міністерства освіти і науки України та ДФФД МОНУ (№ реєстрації 0112U 00 3 69 93).*

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Парашук Т.О.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Волочанська Б.П.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1]. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів (мол.), Фізика і хімія твердого тіла, 11 (4), 832 (2010).
- [2]. С. М. Ruiz, E. Saucedo, L. Fornaro, V. Bermudez, E. Dieguez. Cryst. Res. Technol., 39 (10), 886 (2004).
- [3]. M. R. Lorenz, J. Phys. Chem. Solids, 23, 1450 (1962).
- [4]. С.А. Медведєв, Фізика и химия соединений АII BVI, (Мир, М., 1970).
- [5]. A. Abd - El Mongy, Egypt. J. Sol., 27 (1), 111 (2004).
- [6]. Q. Chen, B. Sundman. Acta Mater., 49, 947 (2001).
- [7]. Granovsky, PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [8]. А.Г. Гребенюк. Наукові записки НАУКМА. Хімічні науки 18, 25 (2000).
- [9]. N.P. Gorbachuk, A.S. Bolgar, V.R. Sidorko, L. V. Goncharuk, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 43 (5-6), 284 (2004).
- [10]. Hu C.-E. Zeng Zhao-Yi, Cheng Yan, Chen Xiang-Rong, and Cai Ling-Cang, Chinese Physics B, 17 (10), 3867 (2008).
- [11]. J.J. Tan, Y. Cheng, W.-J. Zhu, Q.-Q. Gou, Commun. Theor. Phys. (Beijing, China), 50 (1), 220 (2008).
- [12]. T.S. Jeong, P.Y. Yu, Journal of the Korean Physical Society, 43 (6), 1101 (2003).
- [13]. H.J. Hou, J.W. Yang, F. Hu, S.R. Zhang, S.X. Yang, Chalcogenide Letters, 11 (3), 12 (2014).

D.M. Freik, T.O. Parashchuk, B.P. Volochanska

## Heat Capacity and Debye Temperature of CdTe, CdSe Crystals

Physical-Chemical institute.

Department of physics and chemistry of solide state

SHIEE "Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University"

57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine. E-mail: [taras-parashchuk@i.ua](mailto:taras-parashchuk@i.ua)

Based on the results of *ab initio* quantum-chemical calculations of the crystal structure of molecular clusters the temperature dependence of the specific heat of CdTe and CdSe crystals at constant volume  $C_V$  and constant pressure have been defined. Computer calculations of thermodynamic parameters was carried out using density functional theory (DFT), using the B3LYP valence hybrid basic set. Also the analytical expressions of presented temperature dependences of the thermodynamic parameters have been gotten, and based on them, using the mathematical package Maple 14, the Debye temperature for these materials have been calculated.

### For CdSe:

Specific heat at constant volume:  $C_V = 41,608 + 21,009 \cdot 10^{-3} T - 0,036 \cdot 10^5 T^{-2}$ ;Specific heat at constant pressure:  $C_p = 47,100 + 20,998 \cdot 10^{-3} T - 0,036 \cdot 10^5 T^{-2}$ .

### For CdTe:

Specific heat at constant volume:  $C_V = 37,888 + 23,470 \cdot 10^{-3} T - 0,240 \cdot 10^5 T^{-2}$ ;Specific heat at constant pressure:  $C_p = 54,334 + 23,246 \cdot 10^{-3} T - 0,712 \cdot 10^5 T^{-2}$ .

**Keywords:** cluster model, DFT, cadmium chalcogenides, heat capacity, Debye temperature.



УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

Таблиця

Рентгенографічні дані легованого вісмутом п्लомбум телуриду

№ зразка	Вміст домішки Bi, ат. %	Параметр елементарної комірки основної фази a, Å	Додаткові фази
13-1	0	6,4595(3)	-
13-2	0,1	6,4604(4)	Pb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub>
13-3	0,3	6,4600(4)	Pb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub>
13-4	1,0	6,4592(2)	Pb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub>

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, С.І. Мудрий<sup>2</sup>, Ц.А. Криськов<sup>3</sup>, І.В. Горічок<sup>1</sup>, Т.С. Люба<sup>1</sup>,  
О.С. Криницький<sup>1</sup>, О.М. Матківський<sup>1</sup>, Т.О. Семко<sup>1</sup>.

## Термоелектричні властивості легованого вісмутом п्लомбум телуриду PbTe:Bi

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: fess@pu.if.ua

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна.

<sup>3</sup>Кам'янець-Подільський державний університет, вул. І.Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна, e-mail: fi-kaf@ua.fm

Проведено рентгенографічні дослідження та вимірювання термоелектричних параметрів (коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$  і питомої електропровідності  $\sigma$ ) легованого вісмутом п्लомбум телуриду. Встановлено наявність текстур у досліджуваних матеріалах, ідентифіковано фазу Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>, присутню у всіх легованих зразках незалежно від вмісту домішки. Показано, що введення вісмуту в кількості (0,1-0,3) ат. % сприяє зростанню термоелектричної потужності  $\alpha^2\sigma$  PbTe внаслідок збільшення як питомої електропровідності  $\sigma$ , так і коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$  у порівнянні з нелегованим матеріалом.

**Ключові слова:** термоелектрика, п्लомбум телурид, легування.

Стаття поступила до редакції 20.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

## Вступ

Пломбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній області температур (500–850) К. Основні експлуатаційні властивості PbTe можна покращити шляхом модифікації хімічного складу, зокрема легуванням вісмутом [1-2]. Заміщуючи йони п्लомбуму, бісмут, який у валентній оболонці має на один електрон більше у порівнянні з атомом матриці, віддає його у зону провідності, що зумовлює ріст концентрації вільних носіїв  $n$  та питомої електропровідності  $\sigma$ . Також, атоми бісмуту є активними центрами розсіювання фононів, що призводить до значного зниження теплопровідності матеріалу [1]. Окрім інших параметрів, механізм входження домішки Bi у кристалічну ґратку PbTe та її вплив на електрофізичні властивості матеріалу суттєвим чином може залежати і від способу підготовки дослідних зразків. У більшості відомих робіт, зокрема і [1-2], досліджувались монокристалічні або вирізані з полікристалічних злитків зразки. Проте, для термоелектричних перетворювачів переважно використовують термоелементи виготовлені металокерамічними методами. Тому у даній роботі досліджено

структурні і термоелектричні властивості зразків отриманих шляхом пресування порошкоподібного PbTe:Bi з концентрацією домішки в діапазоні (0,0-1,0) ат.% Bi.

## I. Методика експерименту

Синтез п्लомбум телуриду, бездомішкового та легованого вісмутом в кількості 0,1, 0,3, 1,0 ат.%, проводили методом сплавлення у кварцових ампулах вакуумованих до тиску  $2 \cdot 10^{-4}$  Па. У якості вихідних компонентів використовували очищені Pb, Te та Bi. Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці та, виділивши фракції розміру (0,05 - 0,5) мм, пресували під тиском 0,5 ГПа. Отримані циліндричної форми зразки з  $d = 5$  мм та  $h \approx 8$  мм піддавали відпалу на повітрі при температурі T = 500 К на протязі 5 год.

Величину коефіцієнта Зеебека S і питому електропровідність  $\sigma$  визначали за стандартною методикою, детально описаною у роботі [3]. Зразок розміщували між двома мідними стержнями поміщеними у піч, яка його нагріває до заданої температури. Градієнт температури на зразку ( $\approx 10$  C) створювався додатковою пічкою на одному з мідних стержнів. Вимірювання температури

проводили двома хромель-алюмелевими термопарами, поміщеними в отвори у зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги. При цьому, одна з віток кожної термопари використовувалась як струмовід.

Для рентгенівських досліджень перемелений матеріал наносився рівномірним шаром на спеціальну аморфну плівку для рентгенівських експериментів на проходження за допомогою аморфного клею та фіксувався іншою плівкою у спеціальній кюветі.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма „STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє методом на проходження (CuK<sub>α1</sub>-випромінювання; увігнутий Геммохроматор (111) типу Іоганна; 2θ/ω-сканування, інтервал кутів  $10,000 \leq 2\theta \leq 125,185$  з кроком  $0,015^\circ 2\theta$ ; крок детектора  $0,480^\circ 2\theta$ , час сканування в кроці 100-230 с, температура при зйомці T =  $(297,6 \pm 0,3)$  К, U = 40 кВ, J = 35 мА). Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання

визначено шляхом логарифмічного відношення інтенсивності первинного променя до інтенсивності первинного променя після проходження крізь фоновий та робочий зразки. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) [4] та NIST SRM 676 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [5].

Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4).

## II. Результати експерименту

Результати проведених рентгенографічних досліджень синтезованих матеріалів представлені на рис. 1-4 та у таблиці. Бездомішковий п्लомбум телурид (зразок 13-1) характеризується наявністю однієї фази структурного типу NaCl з параметром елементарної гранецентрованої кубічної комірки a = 6,4595(3) Å та просторовою групою Fm-3m. Цей параметр елементарної комірки добре узгоджується із прецизійними структурними дослідженнями.

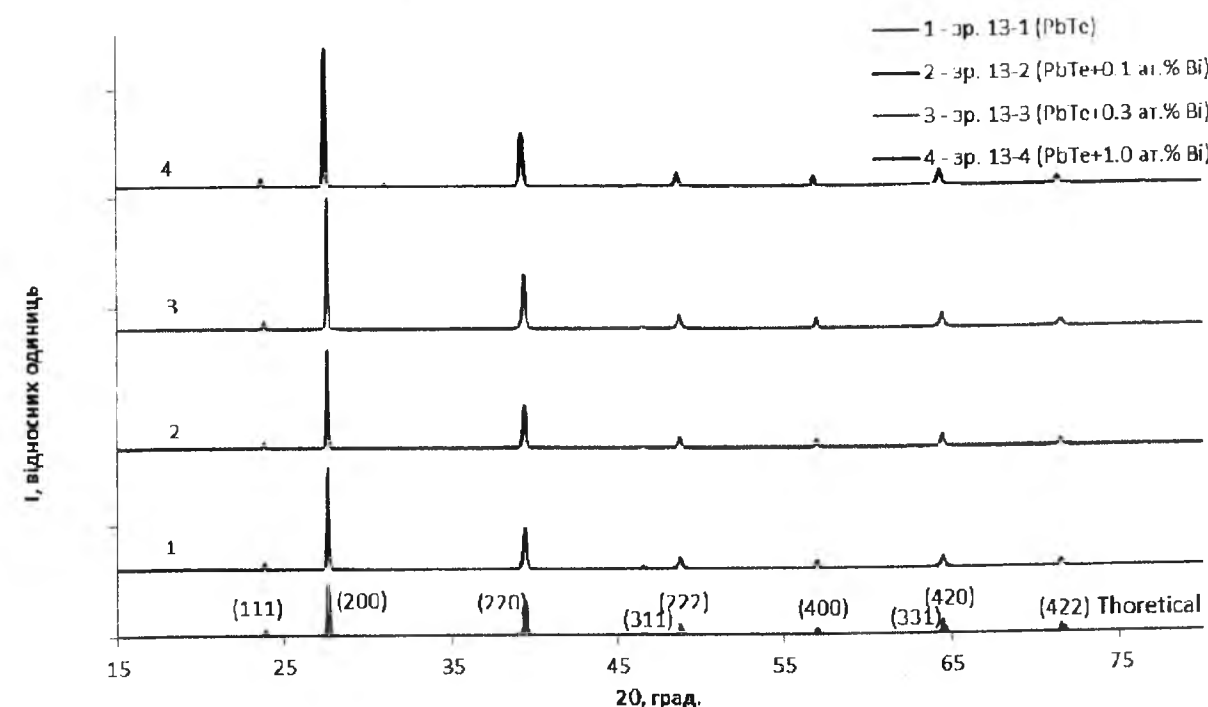


Рис. 1. Порівняльні дифрактограми бездомішкового та легованого вісмутом п्लомбум телуриду з теоретичною.

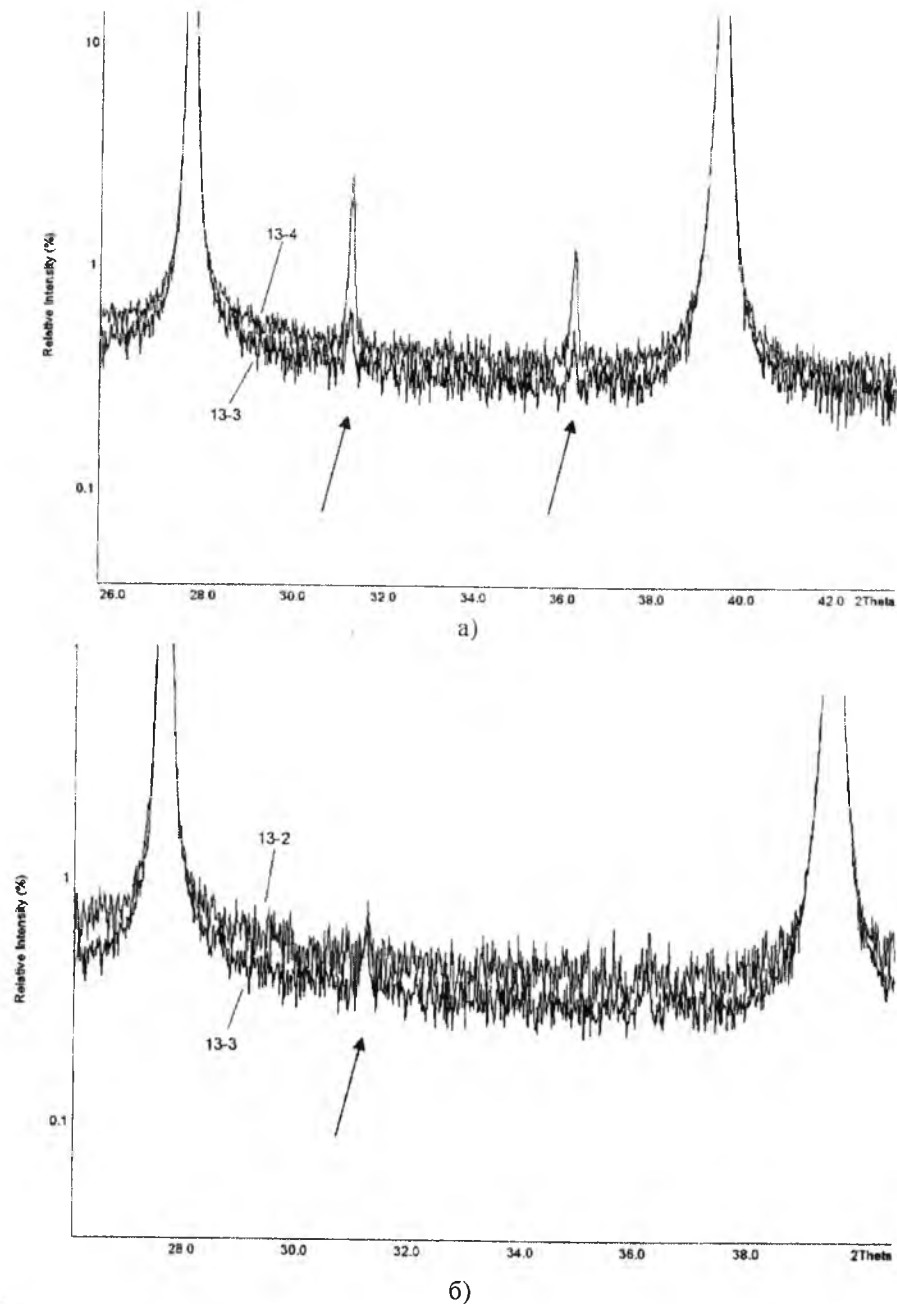


Рис. 2. Порівняння експериментальних дифрактограм зразків 13-3 і 13-4 (а) та 13-3 і 13-2 (б). Стрілкою відзначено рефлекси від фази  $Pb_{1-x}Bi_x$  (структурний тип  $Cu$ , просторова група  $Fm-3m$ ). Для кращої візуалізації вісь ординат представлена у логарифмічному масштабі.

виконаними нейтронографічно, на зразках PbTe чистотою вихідних речовин  $> 99.999$  ат. % [6].

Аналіз дифрактограм легованих зразків дозволяє зробити висновок про наявність у них включень іншої фази —  $Pb_{1-x}Bi_x$  (структурний тип  $Cu$ , просторова група  $Fm-3m$ ) (рис. 2). Проте, зважаючи на точність рентгенівського фазового аналізу, яка становить зазвичай  $\sim 3-5$  %, а у випадку для речовин із високосиметричною ґраткою (кубічна, тетрагональна, гексагональна сингонії) із малими параметрами елементарної комірки — від 1 %) однозначно стверджувати про наявність додаткової фази можна лише у зразку 13-4, для якого вміст фази  $Pb_{1-x}Bi_x$  становить  $\approx 1,4$  мас. %. Параметр елементарної комірки цієї фази у зразку 13-4

становить  $4,9626(5)$  Å. Для чистого Pb (чистота 99,999 %) параметр  $a = 4,951$  Å [6], а для фази  $Pb_{0,85}Bi_{0,15}$ , згідно [7],  $a = 4,9650$  Å. Тобто, у нашому випадку для фази  $Pb_{1-x}Bi_x$ , параметр  $a$  має проміжне значення, і склад фази, ймовірно,  $e \approx Pb_{0,9}Bi_{0,1}$ .

Важливо зазначити те, що, як і для інших досліджуваних нами матеріалів на основі PbTe [8], синтезованих за аналогічною методикою, на дифрактограмах спостерігається відносно підсилення одних та послаблення інших інтенсивностей рефлексів у порівнянні з теоретичною дифрактограмою PbTe. Найбільш чітко це проявляється у зміні співвідношення піків дифракційного відбивання  $I(200)/I(220)$  (рис. 3).

При порівнянні параметрів елементарної комірки

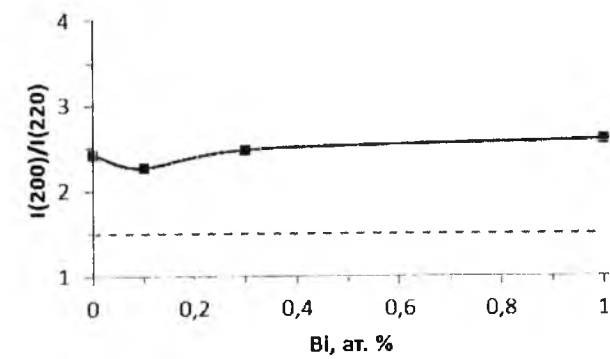


Рис. 3. Відношення інтенсивностей ліній дифракційного відбивання  $I(200)/I(220)$ . Штрихова лінія відповідає відношенню інтенсивностей  $I(200)/I(220)$  для теоретичної дифрактограми.

основної фази для зразків з різною концентрацією Bi, спостерігається деякий ріст величини  $a$  (рис. 4) при вмісті вісму 0,1 ат.%, та наступне її зменшення при збільшенні вмісту домішки.

Результати вимірювання електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС представлено на рис.5, а та рис. 5, б, а розраховану на їх основі термоелектричну потужність — на рис. 5, в. Всі зразки володіли питомою електропровідністю в даному температурному інтервалі. З підвищенням температури  $\sigma$  для даного зразка зменшується, і найвищою термоелектричною потужністю при  $T > 250$  °C, за рахунок високого значення коефіцієнту термо-ЕРС, володіє зразок 13-2, з вмістом домішки 0,1 ат. % Bi.

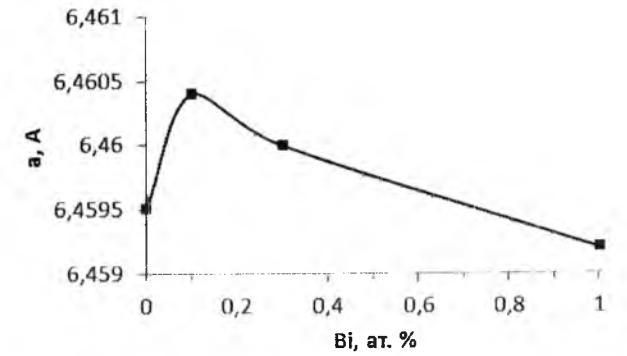
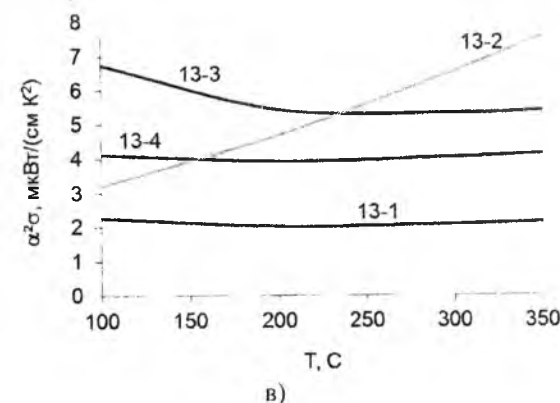
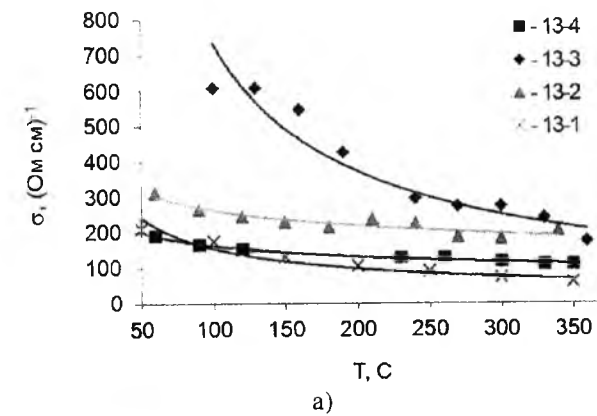


Рис. 4. Залежність параметра елементарної комірки (а) досліджуваних зразків PbTe:Bi від вмісту домішки Bi.

вмісті домішки 0,3 ат. % Bi величина  $a$  зменшується, а при 1,0 ат. % Bi — збільшується у порівнянні з нелегованим матеріалом. Аналізуючи термоелектричну потужність досліджуваних зразків, видно, що до температури 200 °C найвищою вона є для зразка 13-3 і зумовлено це високим значенням питомої електропровідності в даному температурному інтервалі. З підвищенням температури  $\sigma$  для даного зразка зменшується, і найвищою термоелектричною потужністю при  $T > 250$  °C, за рахунок високого значення коефіцієнту термо-ЕРС, володіє зразок 13-2, з вмістом домішки 0,1 ат. % Bi.

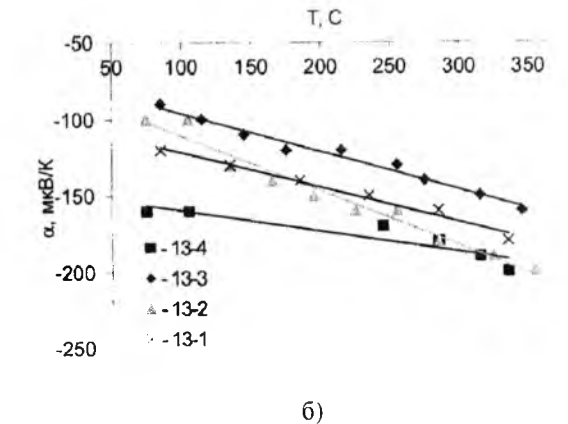


Рис. 5. Температурна залежність питомої електропровідності  $\sigma$  (а), коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$  (б) та термоелектричної потужності  $\alpha^2 \sigma$  (в) PbTe:Bi. Вміст Bi, ат. %: 0 —  $\square$ , 0,1 —  $\blacktriangle$ , 0,3 —  $\blacklozenge$ , 1,0 —  $\blacksquare$ .

### III. Аналіз отриманих результатів дослідження

Відносна зміна співвідношень інтенсивностей лінії дифракційного відбивання у досліджуваних матеріалах з різним вмістом домішки (рис. 1) може бути пояснена наявністю орієнтаційної напрямленості кристалітів утворених в процесі кристалізації розплаву, і яка не була повністю зруйнована в процесі підготовки порошку для аналізу [8]. Можливим поясненням немоногонної концентраційної залежності сталої ґратки є різні механізми входження домішкових атомів бісмуту у кристалічну ґратку плюмбум телуриду при різних рівнях легування. Якщо припустити, що п-тип отриманого бездомішкового PbTe, зумовлений вакансіями телуру, то введення до 0,1 ат.% домішки призводить до їх заповнення атомами бісмуту, що і спричинює ріст параметра елементарної комірки. При концентрації рівній 0,1 ат.% Ві всі вакансії телуру заповнюються домішковими атомами, що і зумовлює максимальне значення параметра а. При концентраціях бісмуту > 0,1 ат.% – добудовується вже як катіонна, так і аніонна підґратки в яких вакансії в значних концентраціях відсутні, а деяке зменшення величини параметра елементарної комірки зумовлено тим, що сума іонних радіусів  $Bi^{3+}$  ( $r_{ion} = 1,20 \text{ \AA}$ ) та  $Bi^{3-}$  ( $r_{ion} = 2,13 \text{ \AA}$ ) є, хоч і не суттєво, та все ж дещо меншою ніж сума іонних радіусів  $Pb^{2+}$  ( $r_{ion} = 1,26 \text{ \AA}$ ) та  $Te^{2-}$  ( $r_{ion} = 2,10 \text{ \AA}$ ) [9].

Варто зазначити, що за умови реалізації представленого механізму входження домішки у кристалічну ґратку плюмбум телуриду, розташування атома бісмуту у вакантному аніонному вузлі зумовлюватиме зменшення холлівської концентрації носіїв на одиницю. Проте, через високу діелектричну проникність, ефективність розсіювання носіїв зарядженими центрами у PbTe є меншою у порівнянні з деформаціями ґратки зумовленими точковими дефектами. Тобто, при однакових концентраціях вакансії телуру, які відносно сильно деформовують ґратку, значно активніше розсіюють носії аніж йони домішки, деформації ґратки в околі яких повинні б бути меншими. Таке твердження частково підтверджується результатами роботи [10], у якій показано, що кулонівський потенціал вакансій телуру значно менше впливає на рухливість носіїв ніж його короткодіюча складова. Отже, можна припустити, що зменшення концентрації носіїв компенсується ростом їх рухливості, що й призводить до росту електропровідності у зразку з 0,1 ат % Ві у порівнянні з нелегованим матеріалом. Також, можливо, саме зменшення концентрації носіїв є і причиною деякого росту величини  $\alpha$  для зразка 13-2 у порівнянні зі зразком 13-1.

При вмісті домішки близько 1 ат.% велика концентрація йонів бісмуту у обох підґратках зумовлює значне зростання ролі механізму розсіювання на йонізованих домішках внаслідок значного збільшення кількості розсіюючих центрів, що і є причиною зменшення електропровідності

зразка 13-4.

Також варто зазначити, що у випадку реалізації іншого можливого механізму входження домішки у кристалічну ґратку плюмбум телуриду, а саме добудови катіонної підґратки, повинна б утворюватись значна кількість вакансій телуру, що зумовлюватиме зменшення параметра ґратки з ростом кількості введеного вісмуту, а, отже, пояснити наявність максимуму величини  $\alpha$  на рис. 3 буде складно.

Зважаючи на наявність у досліджуваних матеріалах додаткової фази, важливим питанням є визначення її впливу на термоелектричні властивості зразків. Причиною утворення включень  $Pb_{1-x}Bi_x$  може бути наявність у синтезованому матеріалі надстехіометричного свинцю, що у нелегованому PbTe і зумовлює виникнення значної кількості вакансій телуру. У одній з наших попередніх робіт встановлено [11], що додаткові фази, які утворюються в синтезованих злитках, у пресованому та відпаленому зразку можуть вже не проявлятися. Тому, перед тим як притягувати факт наявності включень  $Pb_{1-x}Bi_x$  до пояснення отриманих залежностей, варто провести рентгенографічні дослідження саме тих зразків на яких проводили вимірювання, тим більше, що якихось аномальних числових значень величин  $\alpha$  чи  $\beta$ , які могли б бути зумовлені наявністю додаткової фази, не виявлено.

### Висновки

1. Проведено рентгенографічні дослідження та вимірювання термоелектричних параметрів легованого вісмутом плюмбум телуриду у діапазоні концентрацій домішки 0,0-1,0 ат.% Ві.

2. Встановлена немонотонність зміни параметра ґратки зі збільшенням вмісту атомів стибію, яку пояснено відмінними механізмами входження домішки у кристалічну ґратку PbTe: до концентрації 0,1 ат.% Ві відбувається заповнення атомами бісмуту вакансій телуру, а при вищих концентраціях – одночасна добудова аніонної та катіонної підґраток.

3. Оптимальними параметрами для використання в якості матеріалу п- віток середньо температурних термоелектричних перетворювачів володіють зразки плюмбум телуриду з концентрацією 0,1 ат.% Ві, термоелектрична потужність яких при температурі  $\approx 350 \text{ }^\circ\text{C}$  становить  $\alpha^2\sigma \approx 8 \text{ мкВт}/(\text{K}^2\text{см})$ .

Робота виконана згідно наукових проектів МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185) та відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536).

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Мудрий С.І.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики металів;  
**Криськов Ц.А.** – кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики Кам'янець-Подільського державного університету;  
**Горічок І.В.** – кандидат хімічних наук, старший

науковий співробітник, старший науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;  
**Люба Т.С.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Криницький О.С.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Матківський О.М.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Семко Т.О.** – студент.

- [1] L.D. Borisova. Phys. stat. sol. (a), 53, K19 (1979).
- [2] T.A.Christakudi, G.Ch.Christakudis, L.D.Borisova. Bulgarian Journal of Physics, 16(1), 63 (1989).
- [3] D.M. Freik, Th.A Kryskov, I.V. Gorichok, T.S. Lyba, O.S. Krynythy, O.M.Rachkowski. Journal of Thermoelectricity, 2, 44 (2013).
- [4] National Institute of Standards and Technology. SRM 640b: Silicon Powder 20/d-spacing Standard for X-ray Diffraction (U.S. Department of Commerce, Gaithersburg, MD, 1987).
- [5] National Institute of Standards and Technology, SRM 676: Alumina Internal Standard for Quantitative Analysis by X-ray Powder Diffraction, (U.S. Department of Commerce, Gaithersburg, MD, 2005).
- [6] N.Bouad. L. Chapon, R.M. Marin Ayrat, F.B. Vigneron, J.C. Tédénac. J. Solid State Chem., 173, 189 (2003).
- [7] G.C. Che, M. Ellner. Acta Metall. Sin. Engl. Ed. (Ser. B), 5, 221 (1992).
- [8] D.M. Freik, I.V. Gorichok, N.I. Dykun, Yu.V. Lysyuk. Journal of Thermoelectricity, 2, 42 (2011).
- [9] B.I. Boltaks. Diffusion and point defects in semiconductors. (Nayka, Leningrad, 1972).
- [10] D.M. Zayachuk. Physics and technics semiconductors, 31(2), 217 (1997).
- [11] Д.М. Фреїк, С.І. Мудрий, І.В. Горічок, О.С. Криницький, О.М. Матківський, Т.С. Люба, Т.О. Семко. Фізика і хімія твердого тіла, 14(4), 831 (2013).

D.M. Freik<sup>1</sup>, S.I. Mudryy<sup>2</sup>, Ts.A. Kryskov<sup>3</sup>, I.V. Gorichok<sup>1</sup>, T.S. Lyba<sup>1</sup>,  
O.S. Krynytsky<sup>1</sup>, O.M. Matkivsky<sup>1</sup>

### Thermoelectric Properties of Bismuth Doped Lead Telluride PbTe:Bi

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 8, Lviv, 79005 Ukraine

<sup>3</sup>Kamyanskyi-Podilsky Nationality University, Ogienko Str. 61, Kamyanskyi-Podilskiy, 32300, Ukraine, E-mail: [fizkaif@ua.fm](mailto:fizkaif@ua.fm)

X-ray research was established with measurement of thermoelectric parameters (Seebeck coefficient  $\alpha$  and specific conductivity  $\sigma$ ) of lead telluride doped by bismuth. Textures' presence in researched materials was witnessed; the phase of  $Pb_{1-x}Bi_x$  was identified and present in all doped samples irrespectively from the impurity content. This research demonstrates that introduction of bismuth in amounts (0,1-0,3) at. % promotes the growth of thermoelectric power  $\alpha^2\sigma$  of PbTe, due to increasing of Seebeck coefficient  $\alpha$  and the electrical conductivity  $\sigma$  in comparison with undoped material.

**Keywords:** thermoelectricity, lead telluride, doping.

УДК 621.315.592.

ISSN 1729-4428

Р.О. Дзумедзей, Л.І. Никируй, Т.П. Гевак, Ю.В. Бандура

## Термоелектричні властивості п्लомбум телуриду легованого сріблом PbTe:Ag

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

Проведено розрахунок термоелектричних параметрів PbTe:Ag із використанням варіаційного принципу. Проаналізовано поведінку коефіцієнтів електропровідності, термо-ерс та теплопровідності від вмісту домішки. Встановлено, що домішка срібла надає р-тип провідності всім зразкам незалежно від її вмісту. Визначено оптимальний склад матеріалу для максимальної термоелектричної добротності.

**Ключові слова:** легування, механізми розсіювання, термоелектричні параметри, оптимізація.

(стаття поступила до редакції 11.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.)

### Вступ

Зараз одним із найперспективніших напрямків альтернативної енергетики є термоелектрика. Як відомо для цього застосування п्लомбум телурид та сполуки на його основі є найбільш перспективними в діапазоні середніх температур [1-3]. Ефективний термоелектричний перетворювач реалізується за умов створення у матеріалі необхідних характеристик, які б забезпечували, при „незмінній” електронній підсистемі, значне погіршення фонної складової кристала. Перспективними шляхами для цього є легування матеріалу [4-5]. Для створення ефективних термоелектричних перетворювачів необхідні матеріали як n- так і р- типу провідності. Проте сьогодні вплив акцепторних домішок на властивості п्लомбум телуриду вивчені значно в меншій мірі, аніж вплив донорних домішок [6].

Серед найбільш відомих акцепторних домішок можна виділити талій та лужні метали. Проте вони мають ряд недоліків, зокрема талій дуже токсичний, а з лужними металами виникає багато технологічних проблем, через їхню високу хімічну активність, що суттєво ускладнює процес синтезу матеріалу [6]. Домішка срібла також має акцепторну дію в п्लомбум телуриді та не має вище згаданих недоліків.

Дана робота присвячена дослідженням термоелектричних параметрів PbTe:Ag із різним вмістом срібла 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 та 0,3 ат. %.

### 1. Елементи теорії розрахунку

Розрахунки електропровідності проводилися із

використанням формули [7]:

$$\sigma = \mu en, \quad (1)$$

де  $\mu$  – рухливість,  $e$  – заряд і  $n$  – концентрація носіїв струму відповідно.

Розрахунок термо-ЕРС проводився із використанням виразу, який дозволяє визначити її складові для кожного механізму розсіювання [7]:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k^2 T \left[ r + \frac{3}{2} \frac{2F}{E_g} + \frac{3}{2} \frac{E_g}{F} \right]}{3eF}, \quad (2)$$

де  $k$  – стала Больцмана,  $r$  – параметр розсіювання,  $F$  – енергія Фермі,  $E_g$  – ширина забороненої зони.

Сумарне значення термо-ЕРС розраховували шляхом сумування кожної її складової  $\alpha = \sum_i \alpha_i$ .

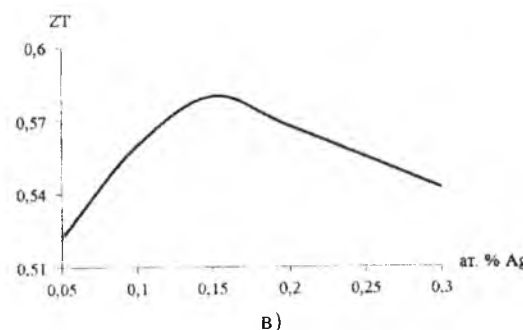
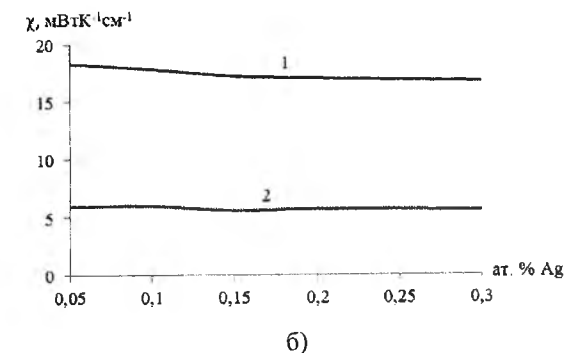
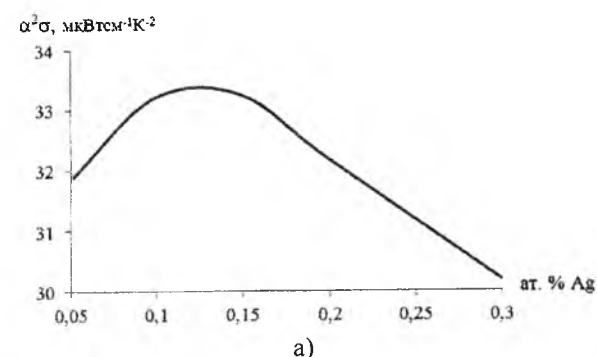
Розрахунок електронної складової теплопровідності проводився згідно закону Відемана-Франца [7-9]:

$$\chi_{en} = L \sigma T, \quad (3)$$

де  $L$  – число Лоренца, яке для невідроджених напівпровідників визначається із виразу  $L = (r+2)(k_0/e)^2$ ,  $r$  – параметр розсіювання, показник степеня у залежності довжини вільного пробігу від енергії,  $k_0$  – стала Больцмана,  $e$  – заряд електрона,  $\sigma$  – коефіцієнт електропровідності,  $T$  – абсолютна температура.

Розрахунок граткової складової теплопровідності проводився з використанням емпіричного виразу [10]:

Термоелектричні властивості п्लомбум телуриду легованого сріблом PbTe:Ag



**Рис.** Залежності термоелектричних параметрів PbTe:Ag від вмісту срібла: а) – термоелектрична потужність, б) – коефіцієнт теплопровідності (1 – сумарне значення, 2 – граткова складова), в) – термоелектрична безрозмірна добротність.

$$\chi_{gr} = \frac{2k_0 \chi_{en}}{\alpha e - 2k_0}, \quad (4)$$

Емпіричні вирази для розрахунку граткової складової теплопровідності згідно [10-11] дають добре узгодження із експериментом.

Термоелектрична добротність розраховувалася із використанням виразу [3, 12-13]:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi} T, \quad (5)$$

де  $\chi = \chi_{en} + \chi_{gr}$  – сумарна теплопровідність.

Дані, необхідні для розрахунку термоелектричних коефіцієнтів та термоелектричної добротності брались із розрахунків рухливості носіїв заряду з використанням варіаційного принципу, який детально висвітлений у роботі [14].

### II. Результати дослідження та їх аналіз

За описаними вище виразами були розраховані термоелектричні параметри PbTe:Ag із різним вмістом срібла 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 та 0,3 ат. % при кімнатній температурі 300 К. Концентрація носіїв для розрахунку вибиралась згідно [15] і складала  $(3,1-3,9) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Результати проведених обчислень

наведені у таблиці та на рисунку.

Із табличних значень рухливості помітно, що її значення зростає із збільшенням вмісту срібла. Дану поведінку рухливості носіїв заряду можна пояснити зменшенням впливу розсіювання на йонізованих дефектах. Даний факт підтверджується тим, що згідно рентгеноструктурного аналізу, срібло заміщує метал, а відповідно частково заліковує дефекти. Ріст рухливості та концентрації дірок [15], із ростом вмісту срібла, призводить і до росту електропровідності (таблиця). Зростання електропровідності веде до зниження значень коефіцієнту термо-ЕРС (таблиця). Помітно, що спад термо-ЕРС повільніший, аніж ріст електропровідності. Така поведінка даних параметрів вказує на наявність оптимального складу з точки зору термоелектричної ефективності. Щоб визначити даний оптимум ми підраховували значення термоелектричної потужності (рис. а). Наявність чіткого максимуму в околі 0,15 ат. % Ag, вказує на найбільш ефективний діапазон легування. На рис. б крива 1 наведено значення коефіцієнту теплопровідності. Як видно теплопровідність практично не залежить від вмісту срібла та носить лінійний характер. Граткова складова теплопровідності (рис. б крива 2), також лінійно залежить від вмісту срібла та абсолютне її значення становить  $\sim 1/3$  від сумарного значення. Дане

**Таблиця**

Значення кінетичних параметрів PbTe:Ag від вмісту срібла

ат. % Ag	$\mu$ , $\text{cm}^2/\text{Vs}$	$\sigma$ , $\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$	$\alpha$ , $\text{mKB/K}$
0,05	201	392	285
0,1	230	436	276
0,15	265	488	261
0,2	293	523	248
0,3	400	641	217



співвідношення характерне для всіх напівпровідникових матеріалів на базі плумбум телуриду. На рис. в наведено термоелектричну безрозмірну добротність. Помітно, що присутній максимум, дещо правіше від максимуму термоелектричної потужності і припадає на вміст 0,15 ат. % Ag. Незначне зміщення максимуму пов'язане із слабкою залежністю теплопровідності від вмісту срібла. Максимальні значення ZT не є високими, але враховуючи, що дане значення підраховано для кімнатної температури, де плумбум телурид не най ефективніший, то значення 0.6 є задовільним.

Виходячи із вищезгаданого можна стверджувати, що подальше дослідження впливу легуючої дії срібла при вищих температурах є актуальним.

## Висновки

1. Проведено розрахунки термоелектричних параметрів PbTe:Ag із різним вмістом срібла 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 та 0,3 ат. %.

2. Встановлено, що домішка срібла надає р-тип провідності всім зразкам незалежно від її вмісту.

3. Визначено, що максимум безрозмірної термоелектричної добротності при 300 К спостерігається при вмісті срібла 0,15 ат. %.

*Автори висловлюють вдячність проф. Фрейку Д.М. за постановку задач досліджень та обговорення їх результатів.*

*This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace" (NATO SPS 984536).*

**Дзумедзей Р.О.** – провідний фахівець відділу з питань інтелектуальної власності;  
**Никируй Л.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Гевак Т.П.** – студент;  
**Бандура Ю.В.** – студент.

- [1] Dughaish Z.H, Physica B., 322, 205 (2002).
- [2] Rowe D.M., CRC Handbook of Thermoelectrics (CRC Press, London, New York, Washington, 1995).
- [3] Анатичук Л.И., Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник (Наукова думка, Київ, 1979).
- [4] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова, Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI (Наука, Москва, 1987).
- [5] В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.І. Запухляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [6] М.К. Шаров, ФТП, 46(5), 613, (2011).
- [7] Равич Ю.И. Ефимова Р.А., Смирнов И.А., Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS (Наука, Москва, 1968).
- [8] Фистуль В.И., Введение в физику полупроводников (Высш. шк., Москва, 1984).
- [9] Шалимова К.В., Физика полупроводников (Энергоатомиздат, Москва, 1985).
- [10] P. Bhattacharya, R. Fornari, H. Kamimura, Comprehensive semiconductor science and technology (Elsevier, Oxford, 2011).
- [11] О.И. Марков, Журнал технической физики, 75(6), 132, (2005).
- [12] Р.О. Дзумедзей, Л.І. Никируй, О.М. Возняк, Т.П. Гевак, Фізика і хімія твердого тіла 13(3), 600 (2012).
- [13] Водорез О.С., Месечко А.А., Щуркова Н.В., Рогачева Е.И., Нові технології, 28(2), 84, (2010).
- [14] Д.М. Фрейк, Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей, Фізика і хімія твердого тіла, 11(1), 582, (2010).
- [15] L.D. Borisova. Phys. Stat. Sol., 53, K19, (1979).

R.O. Dzumedzey, L.I. Nukuruy, T.P. Gevak, Yu.V. Bandura

## Thermoelectric Properties of the Silver Doped Lead Telluride PbTe:Ag

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

Thermoelectric parameters of the PbTe:Ag using the variational principle were calculated. Analyzed the behavior of the conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity from the impurity content. Established that the impurity of silver gives p-type of conductivity for all samples, regardless of its content. Optimized material composition for the maximum thermoelectric figure of merit.

**Keywords:** doping, scattering mechanisms, thermoelectric parameters, optimization.

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

Б.В. Павлик, Р.М. Лис, Р.І. Дідик, Й.А. Шикорьяк

## Дослідження змін електропровідності опроміненних X-променями кристалів р-Si в процесі пружної деформації

*Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Тарнавського, 107,  
Львів, Україна, 79000, e-mail: lys\_r@ukr.net*

Досліджувались зміни електропровідності опроміненних при кімнатній температурі монокристалічних зразків р-Si в процесі їх стиску та зняття механічного навантаження. Виявлено, що під час витримки досліджуваного зразка під навантаженням опір зразка зростає. Виявлено ефект «радіаційної пам'яті». Встановлено, що в процесі опромінення рентгенівськими променями опір зразків зростає пропорційно кореню квадратному із дози опромінення.

**Ключові слова:** монокристалічний кремній, одновісна деформація, омичні контакти, рентгенівське опромінення.

*Стаття постулила до редакції 19.09.2013; прийнята до друку 15.03.2014.*

## Вступ

Широке застосування напівпровідникових приладів в різних галузях техніки ставить завдання створення нових матеріалів і приладів на їх основі, які володіють швидкодією, підвищеною стабільністю в полях дії радіації та деформації [1].

Основними факторами, що викликають деградацію напівпровідникових приладів (незворотні зміни їх характеристик), є виникнення, трансформація і міграція дефектів кристалічної ґратки. Дефекти утворюються в процесі вирощування кристалів, при подальшій термічній, радіаційній обробках; а також в процесі експлуатації, при прикладанні зовнішніх електромагнітних полів та деформації. Однак радіаційне опромінення може служити способом покращення параметрів приладів на основі кремнію [2, 3].

## 1. Вплив деформації на питомий опір кристалів р-Si

Розглянемо вплив деформації на питомий опір кристалів кремнію. Зміна електропровідності монокристалів кремнію в процесі пружної деформації обумовлена рядом факторів. Основні з них:

1. Деформація кристалічної ґратки р-Si може спричинити зміну структури його енергетичних зон, що, в свою чергу, призведе до зміни співвідношення між концентраціями «важких» та «легких» дірок (з

ефективними масами відповідно 0,52 та 0,16 маси електрона [4]). В кремнії основний вклад в пружні властивості вносять важкі дірки, кількість яких становить 85 % від загального числа дірок [5].

2. У пружно деформованій кристалічній ґратці виникають сили, які спричиняють рух дефектів, їх коагуляцію в кластери та конденсацію на дислокаціях [6]. Механічні напруження в кремнії можуть виникати і при напиленні на ньому металічних плівок [7]. Такі напруження виникають за рахунок невідповідності параметрів ґраток і коефіцієнтів температурного розширення кремнію та плівки. Крім того, напилена на поверхню Si металічна плівка, служить ефективним гетером для глибоко-рівневих структурних дефектів [8]. Такими дефектами, що гетеруються в приконтактному шарі напівпровідник-метал можуть бути домішкові атоми, винесені з об'єму зразка в приповерхневу область, атоми кремнію котрі виходять з вузлів ґратки у міжвузлову область та вакансії, що утворюються при такому виході [9]. Зміна дефектного фону в кристалі повинна вплинути на концентрацію та рухливість носіїв заряду, з якими пов'язана електропровідність напівпровідника.

У роботі [10] встановлено, що під дією низькотемпературної деформації при малих та середніх напруженнях (400 Мпа) дислокації в кремнії зароджуються лише у тонких приповерхневих шарах і на відміну від ростових дислокацій проявляються у вигляді невеликих («плитких») ямок травлення. При таких умовах основним типом дефектів структури, що створюються при короткочасному (декілька хвилин) деформуванні є вакансії та вакансійно-



домішкові кластери, а при тривалих випробуваннях (декілька годин, діб) у приповерхневих шарах кристалів зароджуються також дислокації. Деформаційні дислокації мають гетерогенне походження і виникають на неоднорідностях, які періодично розташовані в «смугах росту», а ростові дислокації не проявляють себе у якості джерел нових дислокацій.

На початкових етапах деформування зразків їх мікропластична деформація відбувається за рахунок зміщення ростових дислокацій (механізм виснаження дислокацій), а вище деякого критичного напруження мікроповзучість контролюється появою нових дислокацій від гетерогенних джерел (механізм розмноження) [10].

Авторами [11, 12] виявлено, що напрямок дифузійних потоків вакансій і міжвузлових атомів в кристалі може визначатися зовнішнім механічним впливом. У такому випадку роль сили, що виділяє переважний напрямок дифузії точкових дефектів у твердому тілі, відіграє величина, яка пропорційна градієнту напруження. Діюча на вакансію сила спрямована у напрямі градієнта напруження, тобто у напрямі більш стисненої частини кристала, а діюча на міжвузловий атом сила спрямована у зворотньому напрямку [12]. Наприклад, при згинанні кристалу з'являється можливість дифузійного переміщення міжвузлових атомів уздовж дислокації на поверхню, яка розтягується; у зворотному напрямку буде відбуватися переміщення вакансій.

Однак, домінування тих чи інших факторів на характер зміни опору при багатократному стискуванні напівпровідникового монокристалічного зразка та зняття з нього механічного навантаження, а також під час опромінення рентгенівськими променями в літературі не достатньо описане. Не достатньо є й інформації про вплив швидкості деформування кремнію на його провідність.

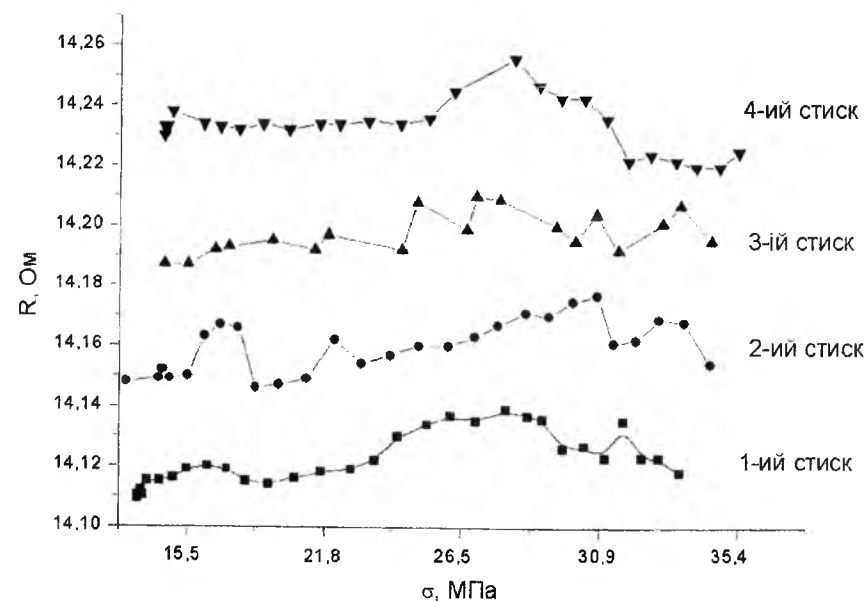


Рис. 1. Залежність поздовжнього опору зразка КДБ 1 ÷ 10 під час пружної деформації із зростаючою силою стиску зі швидкістю 8 мкм/хв. D = 0 Гр.

## II. Методика експерименту

Експериментальні кремнієві зразки вирізалися з монокристалічного диску КДБ 1 ÷ 10 з орієнтацією (111). Після шліфовки та хімічної поліровки зразок одержував розміри 4x3,7x7,6 мм. Омичні контакти, у вигляді двох смужок шириною 1,5 мм біля торців зразка, на площинах (111) створювалися напиленням у вакуумі на підігрітій до 593 К зразок.

Вимірювання опору проводилось у вакуумі при тиску залишкових газів порядку  $10^{-5}$  Па та прикладанням одновісного стиску до торців (у напрямку [112]) силою від 15 до 40 МПа з швидкістю 8 або 32 мкм/хв.

## III. Результати досліджень та їх результати

Результати досліджень зміни поздовжнього опору (R) не опроміненого зразка від одновісного навантаження (σ) подано на рис. 1.

З аналізу отриманих залежностей можна зробити висновок, що на зміну опору під час пружної деформації впливають щонайменше два основні процеси:

**Процес 1.** Поступове і тривале збільшення опору зразка має місце між окремими циклами деформації та у випадку призупинки стиску (після повного зняття навантаження на зразок, протягом 1 : 2 годин). Це свідчить про дифузійні процеси в кристалічній ґратці, в яких беруть участь точкові або невеликі скупчення дефектів. Названі дефекти, коагуючи у більшій кластери, у вигляді мікропор, скупчень міжвузлового кремнію та домішок, дифундуючи захоплюють основні носії заряду. Накопичення таких дефектів у кристалічній ґратці спричиняє зменшення її провідності.

Відомо, що при одночасній дії електростатичного

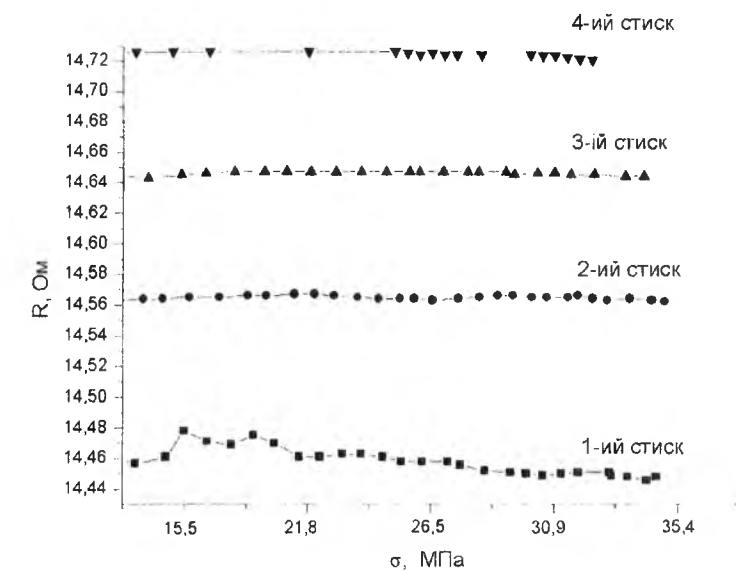


Рис. 2. Залежність поздовжнього опору опроміненого зразка КДБ 1 ÷ 10 під час пружної деформації із зростаючою силою стиску зі швидкістю 8 мкм/хв. D = 130 Гр.

поля (в нашому випадку це є вимірювання величини опору) та механічного напруження пробіги і, відповідно, швидкості дислокацій збільшуються у 2 - 4 рази, а часи затримки початку руху дислокацій зменшуються або зникають [10, 13-17]. Крім того авторами виявлено ефект «дислокаційної пам'яті» впливу електростатичного поля, який полягає у тому, що коли до зразка кремнію прикласти електростатичне поле, то дислокації запам'ятовують цей факт, і при наступному прикладанні самого лише механічного навантаження рухаються із такими швидкостями, які вони зазвичай мають при одночасній дії аналогічного електростатичного поля та механічного напруження.

Отже, у нашому випадку для не опроміненних кристалів зростання опору при збільшенні (стик) та зменшенні (розтиск) навантаження можна пояснити процесом руху дислокацій, які захоплюють на себе основні носії заряду. Що добре корелюється із літературними даними [10, 13-17].

**Процес 2.** Крім того, пружна деформація зразка може призводити і до зменшення його опору. Під час стиску кристалічної ґратки, як було сказано вище, може мінятися співвідношення між «важкими» і «легкими» дірками. Для нашого випадку, можна припустити, що в процесі стиску зменшується концентрація «важких дірок», що відповідно веде до збільшення провідності.

Тобто, процес 1 призводить до збільшення величини опору в полі дії механічного навантаження, а процес 2 до зменшення опору. Як бачимо, для не опроміненних кристалів, при одновісному стиску внесок у величину опору процесу 1 суттєвіший за внесок процесу 2, тобто опір зростає.

Опір досягає насичення після чотирьох циклів стиск-розтиск. Подальше навантаження не призводить до зменшення провідності.

Аналогічні залежності були виміряні і для опроміненних зразків (рис. 2). Під час рентгенівського опромінення спостерігалось зростання опору, а сам

характер залежності R(σ) був дещо іншим, ніж для не опроміненних зразків.

Бачимо що дія рентгенівського опромінення призводить до того, що під час стиску опір практично не змінюється. Це може свідчити про те, що внесок у величину опору процесу 1 та 2 в опроміненних зразках є співмірний під час збільшення навантаження. Зростання опору за рахунок процесу 1 компенсується його зменшенням за рахунок процесу 2.

Про те, що в процесі деформації відбувається і зменшення опору (процес 2) свідчить рис. 3.

Збільшення швидкості стиску із 8 мкм/хв до 32 мкм/хв призводить до зменшення опору опроміненних зразків в процесі збільшення навантаження (процес 2 переважає над процесом 1). Слід зазначити, що для не опроміненних кристалів зміна швидкості практично не впливала на загальний вигляд залежностей R(σ) [18].

В процесі розтиску зразків спостерігалось стрімкіший ріст опору, ніж це було для неопроміненних кристалів. Тобто при зменшенні навантаження роль процесу 1 ще більша, ніж для вихідних зразків.

Така залежність опору від механічного навантаження може бути пояснена наступним чином.

Після рентгенівського опромінення кристалів р-Si, стиск призводить до зменшення швидкості дислокацій, а розтяг - до збільшення. Зазначимо, що до опромінення швидкість дислокацій не залежала від знаку механічної деформації.

Такі ефекти можливо пов'язані зі збільшенням концентрації радіаційних точкових дефектів за рахунок гетерування їх поверхню, під металічними контактами. Відмінності в швидкостях дислокацій пов'язані із наявністю в зразках після дії опромінення сильних внутрішніх пружних напруг, які зумовлені підвищеною концентрацією точкових радіаційних дефектів. В процесі дії механічного навантаження напруги призводять до зміни ширини забороненої зони кремнію, що призводить до зміни заповненості

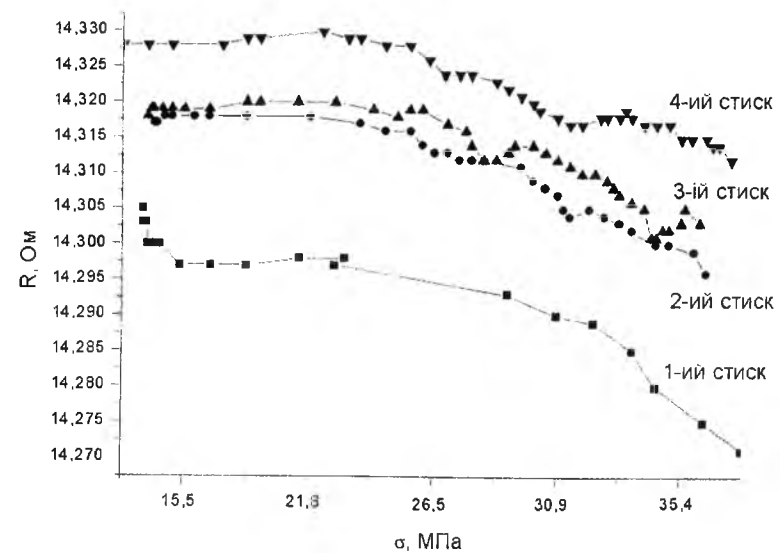


Рис. 3. Залежність поздовжнього опору опроміненого зразка КДБ  $1 \times 10$  під час пружної деформації із зростаючою силою стиску зі швидкістю 32 мкм/хв.  $D = 130$  Гр.

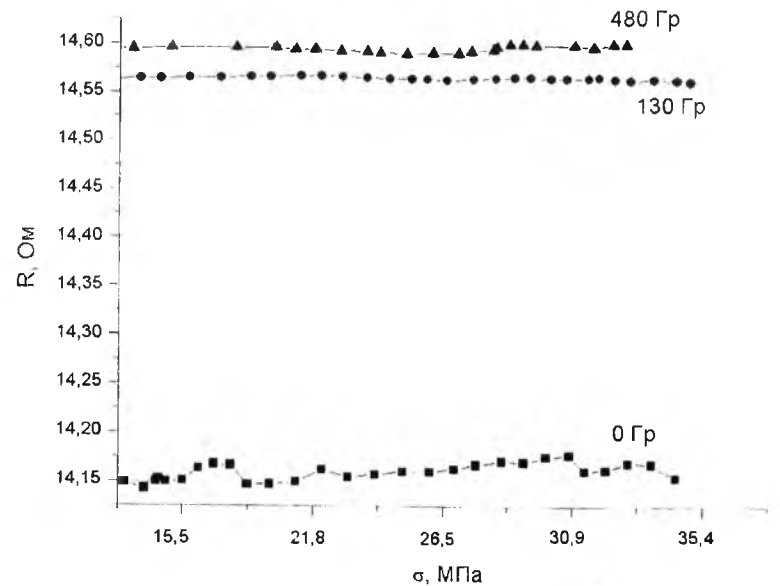


Рис. 4. Залежність поздовжнього опору (другий стиск) зразка КДБ  $1 \times 10$  під час пружної деформації із зростаючою силою стиску зі швидкістю 32 мкм/хв, при різних дозах рентгенівського опромінення.

акцепторних станів дислокації. Як наслідок, відбувається зміна потенціального бар'єру, який зумовлений існуванням навколо дислокації просторового заряду. Таким чином, в опроміненіх зразках, знак механічного навантаження впливає на зміну висоти потенціального електростатичного бар'єру. Іншими словами, рентгенівське опромінення може впливати на зарядовий стан дислокацій та точкових дефектів навколо неї (хмаринки Котрела). Такі експериментальні залежності (рис. 2) добре узгоджуються із результатами робіт [10, 13-17], де було досліджено аналогічні ефекти при дії ІЧ-, УФ-випромінювання та ультразвукової обробки кристалів кремнію.

Залежність опору експериментальних зразків від навантаження при різних дозах опромінення зображена на рис. 4. Результати представлені для других по порядку стиків. Аналогічні залежності

спостерігалися і для решти стиків. Із одержаних експериментальних залежностей можна зробити висновок, що після попереднього опромінення, дія деформації практично не впливає на питомий опір при швидкості деформації 8 мкм/хв.

Аналогічні залежності простежуються і в зразках, які були спочатку опромінені, а потім піддані впливу одноісного навантаження. Це свідчить, що дія рентгенівського опромінення призводить до появи у зразках ефекту «радіаційної пам'яті». Аналогічні ефекти спостерігалися у роботах авторів [10, 13-17] при дії лазерного, ІЧ- та УФ-випромінювання («оптична пам'ять»). Радіація (так як ІЧ, УФ і лазерне опромінення) можуть викликати зміну зарядового стану дислокацій та, відповідно, кулонівської взаємодії з оточуючими домішковими атмосферами. Це спричинює появу у зразках «радіаційної пам'яті».

Перебудувавши дані залежності у вигляді функцій  $R/R_0 = f(D)$  (рис. 4) можна зробити наступний висновок: з ростом величини дози рентгенівського опромінення опір р-Si зростає. Причому величина опору  $R$  є прямопропорційною до кореня квадратного із дози опромінення  $\sqrt{D}$ :

$$R = R_0 (A\sqrt{D} + 1) \quad (1)$$

де  $R_0$  – опір до опромінення. Для досліджуваних зразків стала  $A = (0,001 \pm 0,003) \text{ Гр}^{-1,2}$ .

Генеровані міжвузлові атоми кремнію в полі дії радіації, внаслідок різкого збільшення коефіцієнту дифузії, беруть участь у заліковуванні структурних дефектів («ефект малих доз»). Такі рекомбінаційні процеси приводять до певного зростання відносно зміни опору після опромінення [19].

## Висновки

Попередньо опромінені експериментальні кристали р-Si володіють властивістю зберігати свій питомий опір під впливом одноісного стиску (швидкість деформації 8 мкм/хв), в межах пружної деформації, вздовж напрямку.

Встановлено вигляд емпіричної залежності опору

досліджуваних зразків від величини поглинутої дози, згідно якої величина питомого опору є пропорційною до кореня квадратного із поглинутої дози опромінення.

Встановлено, що дія рентгенівського опромінення призводить до появи у зразках ефекту «радіаційної пам'яті». Тобто, якщо опромінювати не деформовані попередньо зразки кремнію рентгенівським опроміненням, а потім деформувати, то залежність опору від деформації є така ж, як і попередньо деформованих та опроміненіх зразків.

У попередньо опроміненіх зразках р-Si залежність опору від одноісного механічного навантаження істотно залежить від швидкості деформації. При малих швидкостях навантаження (8 мкм/хв) опір зростає при збільшенні механічного навантаження; при високих швидкостях (32 мкм/хв) – спадає.

**Павлик Б.В.** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри електроніки;  
**Лис Р.М.** – асистент кафедри електроніки;  
**Дідик Р.І.** – кандидат фізико-математичних наук, провідний інженер кафедри електроніки;  
**Шикоряк Й.А.** – науковий співробітник кафедри електроніки.

- [1] Ю.В. Помозов, М.Г. Соснин, Л.И. Хируненко, В.И. Яшник, ФТП 34(9), 1035 (2000).
- [2] В.С. Вавилов, Н.П. Кекелидзе, Действие излучений на полупроводники (Наука, Москва, 1988).
- [3] В.В. Pavlyk, R.M. Lys, A.S. Hrypa, D.P. Slobodzyan, I.O. Khvyshchun, I.A. Shykoryak, R.I. Didyk, Ukr. J. Phys. 56(1), 64 (2011).
- [4] В.П. Савчин, Р.Я. Шувар, Електронне перенесення в напівпровідниках та напівпровідникових структурах (Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, Львів, 2008).
- [5] А.А. Скворцов, О.В. Литвиненко, А.М. Орлов, ФТП 7(1), 17 (2003).
- [6] А.М. Косевич, Теория кристаллической решётки (Наукова думка, Киев, 1988).
- [7] В. Pavlyk, M. Kushlyk, R. Didyk, Y. Shykoryak, D. Slobodzyan, A. Hrypa, R. Lys, B. Kulyk, Electronics and information technologies 2, 57 (2012).
- [8] Л.С. Берман, И.В. Грехов, Л.С. Костина, Е.И. Белякова, Е.Д. Ким, С.Ч. Ким, Письма в ЖТФ 25(1), 75 (1999).
- [9] В.В. Pavlyk, M.O. Kushlyk, R.I. Didyk, Y.A. Shykoryak, D.P. Slobodzyan, B.Y. Kulyk, Ukr. J. Phys. 58(8), 743 (2013).
- [10] В.О. Надточій, автореф. докт. дис. (Національний технічний університет «ХНУ», Харків, 2006).
- [11] В.А. Надточій, Н.К. Нечволод, Н.Н. Голоденко, Вісник Харківського університету, серія: Фізика, 600(7), 101 (2003).
- [12] А.М. Косевич, УФН 114(3), 509 (1974).
- [13] И.В. Островский, Л.П. Стебленко, А.Б. Надточий, ФТТ 42(3), 478 (2000).
- [14] В.В. Красильников, В.Ф. Клепиков, С.Е. Савотченко, А.А. Пархоменко, Вопросы атомной науки и техники, серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение 5, 26 (2005).
- [15] В.А. Макара, Л.П. Стебленко, А.Н. Крит, Д.В. Калиниченко, А.Н. Курилюк, С.Н. Науменко, ФТТ 54(7), 1356 (2012).
- [16] Л.П. Стебленко, С.М. Науменко, О.М. Крит, О.В. Коплак, Ю.Л. Кобзар, А.М. Курилюк, О.В. Руденко, Вісник Київського університету, серія: фізико-математичні науки 3, 44 (2009).
- [17] Л.П. Стебленко, автореф. канд. дис. (Київ, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 2004).
- [18] В. Pavlyk, R. Didyk, Y. Shykoryak, R. Lys, M. Kushlyk, D. Slobodzyan, A. Hrypa, Electronics and information technologies 3, 28 (2013).
- [19] Б.В. Павлик, Р.І. Дидик, Й.А. Шикоряк, М.О. Кушлик, І.І. Чергіль, Теоретична електротехніка 61, 171 (2010).

B.V. Pavlyk, R.M. Lys, R.I. Didyk, J.A. Shykoryak

**Investigation of Conductibility Changes of Irradiated p-Si Crystal by X-rays  
During the Recoverable Deformation***Ivan Franko National University of L'viv, 79000 L'viv, Ukraine*

Changes in conductivity of irradiated and exposed to room temperature single-crystal p-Si samples in the process of compressing and removing mechanical stress were investigated. It was found that the resistance of the sample increases during its exposure under the load. Gradual and prolonged increases in sample resistance were noticed amid separate deformation cycles. "Radiation memory effect" was found out. It was also found that the sample resistance increases proportionally the square root of irradiation dose during the irradiation by X-rays.

**Keywords:** single-crystal silicon, uniaxial deformation, ohmic contacts, X-ray irradiation.

УДК 539.2 :621.315.548.0 : 612.029.62, 621.315.592

ISSN 1729-4428

П.О. Генцарь, О.І. Власенко, С.М. Левицький, І.Б. Янчук, С.Р. Лаворик

**Вплив лазерного опромінення на оптичні властивості тонких  
приповерхневих шарів  $Ge_{1-x}Si_x$** *Інститут фізики напівпровідників ім. В.С.Лашкарьова НАН України,  
03028 м. Київ, проспект Науки, 41, rastneg@isp.kiev.ua*

В даній роботі проведено оптичні дослідження (спектри відбивання та пропускання) твердих розчинів  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x = 0,85$ ) до і після лазерного опромінення в діапазоні енергій 46,6 мДж/см<sup>2</sup> до 163,5 мДж/см<sup>2</sup>. Показано, що в області фундаментального оптичного переходу даного матеріалу відбиваюча здатність зменшується, а пропускання збільшується із збільшенням енергії лазерного опромінення.

**Ключові слова:**  $Ge_{1-x}Si_x$ , лазерне опромінення, спектри відбивання, спектри пропускання.

*Стаття поступила до редакції 28.11.2013; прийнята до друку 15.03.2013.*

Як відомо існує багато способів поверхневої обробки функціональних матеріалів електронної техніки – це іонне бомбардування, лазерне опромінення або нанесення на поверхню шлівок [1]. Це приводить до зміни, зокрема, електричних і оптичних властивостей матеріалу, що є важливим для виробництва електронних пристроїв сучасного покоління. В останній час дуже успішно використовують для обробки поверхні (приповерхневих шарів) лазерне опромінення. В даній роботі досліджено вплив лазерного опромінення на оптичні властивості твердих розчинів  $Ge_{1-x}Si_x$ . З цією метою було досліджено спектри відбивання і пропускання даних розчинів в області фундаментального оптичного переходу.

Монокристали  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x = 0,85$ ) вирощувалися методом кристалізації з розплаву (метод Чохральського).

Із отриманого злитка було вирізано зразки відповідної форми та розмірів. В подальшому зразки піддавались механічному шліфуванню та поліруванню. Наступним етапом була хімічна обробка кристалів.

Зразки  $Ge_{1-x}Si_x$  піддавались хімічній обробці поверхні матеріалу, а саме: промивання зразка в ацетоні (3 - 5 хв.) – змивання з поверхні залишків продуктів різки, мастик; промивання в метанолі (5 хв.); травлення поверхні у травнику Уайта ( $HNO_3$  +  $HF$ , 3:1) із швидкістю травлення 25 мкм/хв. Зразки травились протягом 2 хв.; промивання в метанолі (I) (5 хв.) та метанолі (II) (5 хв.), де позначення (I) та (II) відповідають двом різним посудинам, просушування кристалів.

На наступному етапі зразки піддавались лазерній

обробці, а саме поверхня кристалу була рівномірно опромінена при кімнатній температурі ( $T = 300$  К) імпульсами випромінювання неодимового лазера ( $\lambda = 532$  нм) наносекундної тривалості ( $\tau = 7-8$  нс) із густиною енергії  $E$  від 46,6 до 163,5 мДж/см<sup>2</sup>.

Отримані до теперішнього часу результати досліджень можливостей лазерної обробки тонких приповерхневих шарів металів, напівпровідників та діелектриків свідчать про перспективність застосування лазерної обробки і вказують на необхідність дальніших досліджень для виявлення і вивчення закономірностей і особливостей дії лазерного випромінювання з різними характеристиками на функціональні матеріали електронної техніки.

Вивчення механізмів лазерного опромінення є важливим для дальнішого прогресу лазерної техніки. Існують механізми термічної і нетермічної природи (ударний, фотохімічний та плазмовий механізми лазерної обробки). Термічний механізм лазерної обробки в більшості випадків є основним механізмом дії лазерного випромінювання. Зроблено багато розрахунків профілю температури в зоні дії променя лазера (оптично-квантового генератора (ОКГ)) і його часових залежностей для різних напівпровідникових матеріалів з різними фізичними параметрами при різних режимах роботи ОКГ. Труднощі, які виникають при теоретичних розрахунках, а саме врахування зміни констант теплопровідності досліджуваного матеріалу в часі, нетермічних механізмів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду і т.д. говорять про те, що доцільно проводити дальніші дослідження дії лазера на тонкі приповерхневі шари матеріалів.

До механізмів нетермічної природи відносять наступні:

1. Іонізаційний механізм - іонізація та зміна зарядового стану дефектів напівпровідникової підкладки під дією імпульсу ОКГ приводить до відпаду радіаційних дефектів та їх комплексів.

2. Механізм безвипромінювальної рекомбінації - вплив Оже-процесів, в тому числі поверхневої Оже-рекомбінації.

3. Механізм випромінювальної рекомбінації - перебудова ділянок напівпровідникових структур, які не підлягають безпосередньо дії випромінювання лазера, але розмішених на відстанях, які знаходяться в зоні розповсюдження рекомбінаційного випромінювання.

4. Механізм ударної хвилі - виникає в структурі під дією потужних світлових імпульсів, при цьому знакозмінні поля механічних напружень приводять до виникнення вакансій, які володіють високою рухливістю, що сприяє дифузії домішкових (міжвузлових) атомів в сторону деформацій (ефект переміщення міжвузлових і домішкових атомів отримав назву гетерування); методи лазерного гетерування дозволяють уникати додаткових дефектів кристала і створювати необхідну конфігурацію деформаційного поля (локальні ділянки).

Структурне гетерування, тобто поглинання, обумовлено наявністю ділянок  $Ge_{1-x}Si_x$ , що мають дефектну структуру і володіють здатністю активно поглинати точкові дефекти і зв'язувати домішки. В кремнії роль гетера виконують поверхневі шари  $SiO_x$ ,  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_{2-x}P$ ,  $SiC$  та інші, а в германію роль гетера виконують поверхневі шари  $GeO_2$  або  $GeO$ .

Таким чином, лазерна обробка тонких приповерхневих шарів дозволяє змінювати фізичні властивості (оптичні, електрофізичні та інші) функціональних матеріалів електронної техніки, а це є визначальним при дослідженні фундаментальних проблем наноструктурних систем, наноматеріалів та нанотехнологій.

Із кількісного аналізу спектрів пропускання твердих розчинів  $Ge_{0,15}Si_{0,85}$  визначено чисельне значення фундаментального оптичного переходу  $E_0$  даних зразків, яке дорівнює 1,051 eV (1180 нм). Слід відмітити, що пік показника заломлення відповідає фундаментальному краю поглинання. В той же час спад показника заломлення відповідає піку поглинання.

В припущенні про лінійну залежність енергії  $E_0$  від складу розчину  $x$  виконуються співвідношення:

$$E_0(Ge_{1-x}Si_x) = E_0(Ge) + k \cdot x \quad (1)$$

$$E_0(Ge_{1-x}Si_x) = E_0(Si) - k(1-x), \quad (2)$$

де  $E_0(Ge) = 0,66$  eV [2];  $E_0(Si) = 1,11$  eV [2];  $k = 0,45$  eV.

Розраховане значення енергії  $E_0$  обчислене за формулами (1) та (2) рівне 1,0425 eV при складі розчину  $x = 0,85$ . Відхилення розрахованого значення енергії  $E_0$  від експериментального значення енергії  $E_0$  становить 0,0085 eV.

Як видно з рис. 1 та рис. 2 у наших

експериментах спостерігається ефект просвітлення. Це результат інтерференції світла відбитого від границі повітря - просвітлюючий приповерхневий шар та від границі просвітлюючий приповерхневий шар - твердий розчин. Дана інтерференція приводить до взаємного гасіння відбитих світлових хвиль, а звідси до підсилення інтенсивності світла, що проходить. Згідно теорії максимальний ефект просвітлення досягається коли товщина просвітлюючого покриття кратна непарному числу четвертей довжин хвиль  $\lambda$  ( $d = (2l+1) \frac{\lambda}{4}$ ; де  $l = 0, 1, 2, \dots$ ), а показник заломлення просвітлюючого покриття  $n_2$  визначається із співвідношення  $n_2^2 = n_1 \cdot n_3$ , де  $n_1$  - показник заломлення середовища з якого падає світло на досліджуваний зразок

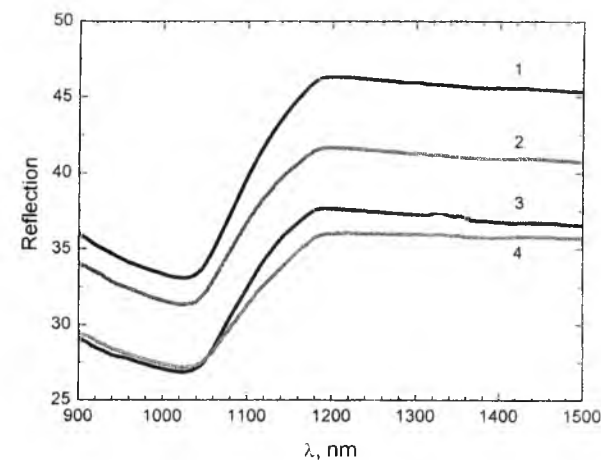


Рис. 1. Спектри відбивання твердих розчинів  $Ge_{0,15}Si_{0,85}$  в області фундаментального оптичного переходу  $E_0$ : вихідний зразок - крива 1 та зразки опромінені енергіями: 46,6 мДж/см<sup>2</sup>; 102,3 мДж/см<sup>2</sup>; 163,5 мДж/см<sup>2</sup> криві 2 - 4 відповідно.

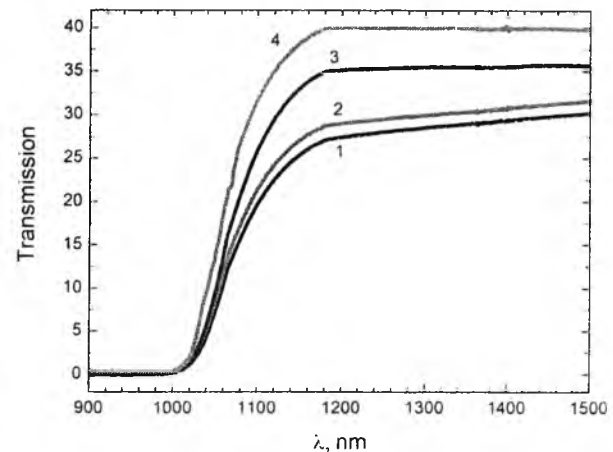


Рис. 2. Спектри пропускання твердих розчинів  $Ge_{0,15}Si_{0,85}$  в області фундаментального оптичного переходу  $E_0$ : вихідний зразок - крива 1 та зразки опромінені енергіями: 46,6 мДж/см<sup>2</sup>; 102,3 мДж/см<sup>2</sup>; 163,5 мДж/см<sup>2</sup> криві 2 - 4 відповідно.

(показник заломлення повітря),  $n_3$  - показник заломлення твердого розчину.

Якщо товщина приповерхневого шару в якому відбулись структурні перетворення кратна цілому числу півхвиль ( $d = l \frac{\lambda}{2}$ ; де  $l = 0, 1, 2, \dots$ ), то відбиваюча здатність кристалів збільшиться, а пропускаюча здатність зменшується.

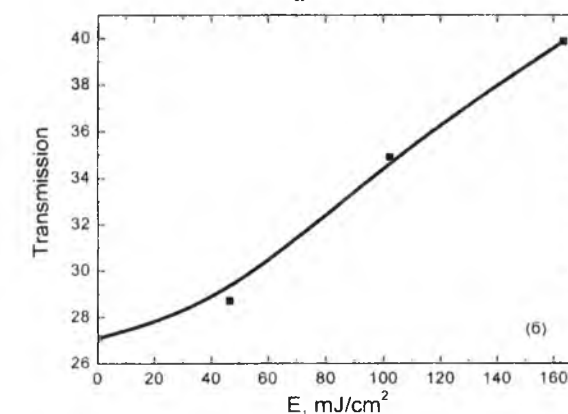
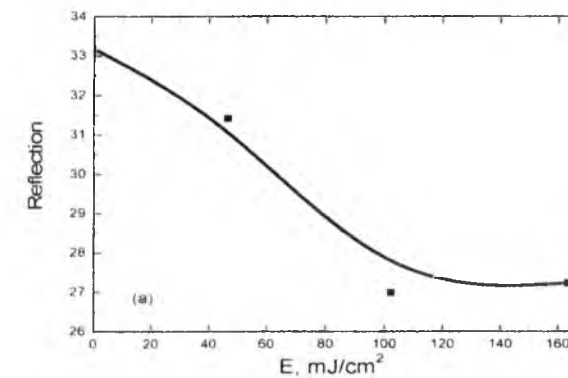


Рис. 3. залежність відбивання (а) та пропускання (б) досліджуваних зразків від енергії лазерного опромінення на довжині хвилі 1180 нм.

Відбита світлова хвиля послаблюється тим сильніше, чим більша різниця  $n_3 - n_2$ . Якщо

$n_2 > n_3$ , то інтерференція відбитих від границі просвітлюючого покриття променів, навпаки підсилить інтенсивність відбитої світлової хвилі [3].

Оптичні властивості кристалів визначаються показником заломлення  $n$  та коефіцієнтом екстинкції  $\chi$ . Відмінності оптичних характеристик приповерхневого шару та об'єму (комплексний показник заломлення приповерхневого шару  $\bar{n}_s = n_s + i\chi_s$  відрізняється від комплексного показника заломлення об'єму матеріалу  $\bar{n}_v = n_v + i\chi_v$ ) [4].

Як видно з рис. 1 при збільшенні енергії лазерного випромінювання від 46,6 мДж/см<sup>2</sup> до 163,5 мДж/см<sup>2</sup> відбиваюча здатність досліджуваного матеріалу зменшується. Це означає, що різниця показників заломлення об'єму досліджуваного матеріалу та приповерхневого шару збільшується. Спектри пропускання (рис. 2) даних зразків показали, що існує повна кореляція із спектрами відбивання, тобто пропускання при збільшенні енергії лазерного випромінювання в цьому діапазоні збільшується.

На рис. 3 показано залежності відбивання (а) та пропускання (б) досліджуваних зразків від енергії лазерного опромінення на довжині хвилі 1180 нм.

Таким чином, проведені дослідження показали, що під час лазерного опромінення відбувається модифікування поверхні твердого розчину  $Ge_{1-x}Si_x$ , утворюється нова фаза в приповерхневому шарі з показником заломлення меншим, ніж показник заломлення твердого розчину. Із спектрів пропускання визначено, що енергія фундаментального оптичного переходу твердого розчину  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x = 0,85$ )  $E_0$  дорівнює 1,051 eV.

**Генцарь П.О.** - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;  
**Власенко О.І.** - доктор фізико-математичних наук, професор;  
**Левицький С.М.** - науковий співробітник;  
**Янчук І.Б.** - кандидат фізико-математичних наук, докторант ІФН ім. В.С. Лашкарьова;  
**Лаворик С.Р.** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] Ф. Бехштенд, Р. Эндерлайн, Поверхности и границы раздела полупроводников (Мир, Москва, 1990).  
 [2] Ю.П. Кардона М., Основы физики полупроводников (Физматлит, Москва, 2002).  
 [3] Борн М. Вольф Э., Основы оптики (Наука, Москва, 1973).  
 [4] В.А. Тягай, О.В. Снитко, Электроотражение света в полупроводниках (Наукова Думка, Киев, 1980).

P.O. Gentsar, O.I. Vlasenko, S.M. Levytskyi, I.B. Yanchuk, S.R. Lavoryk

## Influence of Laser Radiation on the Optical Properties of Thin Layers $Ge_{1-x}Si_x$

V. Lashkoryov Institute of Semiconductors Physics, prospect Nauki, 41, Kyiv, 03028, E-mail: rastneg@isp.kiev.ua

In this work are the optical studies (reflectance and transmission spectrum) of solid solutions  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x = 0,85$ ) before and after laser irradiation in the energy range 46.6 mJ/cm<sup>2</sup> to 163.5 mJ/cm<sup>2</sup>. It is shown that in the fundamental optical transition reflecting the ability of the material decreases and the transmittance increases with increasing power laser irradiation.

**Keywords:**  $Ge_{1-x}Si_x$ , laser irradiation, reflectance spectrum, transmission spectrum.



Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, Я.С. Яворський<sup>1</sup>, С.І. Мудрий<sup>2</sup>, Ц.А. Криськов<sup>3</sup>

## Структура і термоелектричні властивості парофазних конденсатів систем Pb-Sb-Te, Pb-Bi-Te на скляних підкладках

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

<sup>3</sup>Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка,  
вул. Огієнка, 61, м. Кам'янець-Подільський, 32300, Україна, e-mail: fizkaf@ua.fm

Представлено результати АСМ-досліджень процесів структуроутворення та термоелектричних властивостей парофазних конденсатів легованого Sb і Bi плюмбум телуриду, а також твердих розчинів PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, осаджених на підкладках із полірованого скла. Встановлено вплив часу осадження  $\tau = (3-75)$  с (товщини конденсату) на особливості формування окремих наноструктур та зміну термоелектричних параметрів. Показано, що основним механізмом зародження є Фольмера-Вебера із утворенням окремих нанокластерів та реалізацією процесів нуклеації, агрегування та коалесценції. Виявлено значний донорний вплив домішок Sb і Bi та «гігантські» значення коефіцієнтів Зеєбека  $S=(800-1400)$  мкВ/К твердих розчинів. Запропоновано кристалохімічні механізми процесів легування та утворення твердих розчинів для досліджуваних конденсатів. Вказано на домінування заміщення домішками катіонних вузлів кристалічної ґратки PbTe ( $Sb^{3+} \rightarrow Sb_{Pb}^{1+}$ ,  $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Pb}^{1+}$ ).

**Ключові слова:** плюмбум телурид, парофазний конденсат, легування, тверді розчини, структура, термоелектричні властивості.

Стаття поступила до редакції 10.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Телуриди металів другої (Pb) та п'ятої (Sb, Bi) підгрупи Періодичної таблиці PbTe, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> та Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> – ефективні термоелектричні матеріали для середньої температурної області (500-750) К (PbTe) та при кімнатних температурах ~300К (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) [1,2]. Тверді розчини на їх основі, у значній мірі розширюють температурний інтервал функціонування термоелектричних пристроїв у сенсі перекриття інтервалу від 300 К до 500 К, а також покращують самі характеристики матеріалів [1-3]. Відзначені можливості і привертають особливу увагу як дослідників, так і інженерних працівників у галузі термоелектрики.

Що стосується тонких плівок і наноструктур, то вони розв'язують ряд питань мікро- і наноелектроніки, пов'язаних із створенням мініатюрних термоелектричних генераторів електричної енергії та холодильних пристроїв спеціального призначення для інтегральної техніки, медицини та наукових досліджень [4]. При цьому на перший план виступають технологічні проблеми, пов'язані із отриманням конденсатів із наперед заданим комплексом властивостей: структурний

стан, термоелектричні параметри. Зауважимо, що серед відомих парофазних методів отримання конденсатів: молекулярно-променевої епітаксії, «гарячої стінки», газодинамічного потоку пари технології відкритого випаровування у вакуумі є найбільш оправданими як із точки зору простоти їх реалізації, широких можливостей впливу факторів вирощування на властивості тонких плівок і наноструктур, так і економічності [5].

У циклі наших попередніх робіт вже висвітлені результати що відносяться до вивчення парофазних конденсатів досліджуваних сполук на підкладках із слюди [6, 7], ситалу [8, 9] та поліамідної стрічки типу ПМ-1 [10]. Пропонована робота стосується тонко плівкових структур на основі легованого сурмою і вісмутом плюмбум телуриду PbTe:Sb, PbTe:Bi та твердих розчинів PbTe – Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe – Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, осаджених на поліроване скло.

### 1. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу у вакуумі на попередньо підготовлені підкладки із полірованого скла. Температура випарника під час осадження

складала  $T_B=970$  К, а температура підкладок  $T_P=470$  К, які були оптимальними згідно із попередніх досліджень. Товщину плівок задавали часом осадження у межах  $\tau = (3-75)$  с в одному технологічному циклі без розгерметизації вакуумної установки, та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4. Для випаровування використовували наперед синтезований матеріал – леговані сполуки PbTe:Bi з вмістом Bi 1 ат.% і PbTe:Sb із вмістом Sb 0,25 ат.% та тверді розчини складів PbTe – (3 мол. %)Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> і PbTe – (1 мол. %)Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилось на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовували плівки срібла. Струм через зразки складав  $\approx 1$  мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Отримані зразки досліджувались методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimention 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-II із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ досліджень крім технології поверхні та профілограм у програмі WSxN 4.0 Develop 10/4 визначено розміри нанокристалів у латеральному напрямку, висоту та шорсткість їх поверхонь.

## II. Експериментальні результати

**2.1. Структура конденсатів.** Структурні характеристики парофазних конденсатів визначаються як температурами випаровування ( $T_B$ ) наважок синтезованих сполук, температурою осадження (підкладок) ( $T_P$ ), так і часом осадження пари (товщиною конденсату) ( $\tau(d)$ ), видом підкладок та інше [6]. Відзначені технологічні фактори і впливають як на механізми зародження і росту, так і на розміри, форму та організацію окремих наноструктур [7].

Щодо анонсування механізмів зародження парофазних конденсатів, то можливі три варіанти їх реалізації. Так, зокрема, за механізмом Франка-Вандер-Мерве утворюються двовимірні кластери, що розростаються і зливаються між собою утворюють суцільні моношари. Цей механізм реалізують в основному при гомоепітаксії. Гетероепітаксія за механізмом Фольмера-Вебера пов'язана із утворенням зразу трьохвимірних окремих зародків наноструктур на поверхні субстрату. Проміжним між відзначеними двома є механізм Странскі-Крастанова, який передбачає на початкових етапах осадження утворення так званого змочуючого шару з подальшим ростом пірамідальних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій.

У нашому випадку, за умов чітко сформованих окремих наноструктур згідно АСМ – досліджень (рис. 1; рис. 2) домінує механізм зародження

Таблиця 1.

Технологічні фактори осадження та основні морфологічні характеристики парофазних конденсатів PbTe:Sb(Bi), PbTe:Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>), одержаних на підкладках із полірованого скла при температурі випаровування  $T_B = 970$ К та температурі осадження  $T_P = 470$ К.

Зразки №	Матеріал	Час осадження $\tau$ , с	Середня висота зерен $h_{cp}$ , нм	Середній горизонтальний діаметр зерен при 60% від макс. висоти $D_{cp}$ , нм	Середньоквадратична шорсткість $S_q$ , нм
1	PbTe:Bi	75	72	147	30
2	PbTe:Bi	60	34	78	11
3	PbTe:Bi	45	25	69	8,7
4	PbTe:Bi	30	4,9	59	1,5
5	PbTe:Sb	75	35	108	9,9
6	PbTe:Sb	60	29	157	13
8	PbTe:Sb	30	13	98	4,7
9	PbTe+Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	75	24	225	14
10	PbTe+Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	60	25	255	9,2
11	PbTe+Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	45	12	108	4,1
15	PbTe+Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	7	2	78	0,9
16	PbTe+Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	3	1,8	69	0,6
17	PbTe+Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	75	69	333	19
18	PbTe+Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	60	41	225	15
19	PbTe+Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	45	21	196	8,6
20	PbTe+Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	30	6	137	2,9
23	PbTe+Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	7	2,8	39	0,6



Фольмера-Вебера при всіх досліджуваних технологічних факторах осадження ( $T_B$ ,  $T_{II}$ ,  $\tau$ ) на поліроване скло та хімічних складів систем Pb-Sb-Te, Pb-Bi-Te. При цьому мають місце реалізація етапів нуклеації нової фази на початкових стадіях осадження пари, яка є основним джерелом зростання ступеня покриття поверхні субстрату (рис. 2. а). На етапі агрегування нуклеація нових нанокластерів припиняється, а адсорбовані на поверхні молекули беруть участь у рості вже сформованих структур (рис.2. б). На етапі коалесценції має місце злиття і, внаслідок цього, зменшення щільності нанокластерів: остаточно нанокристаліти стикаються і утворюються вже сформований «суцільний» конденсат (рис. 2, в).

Результати АСМ- досліджень вказують, що при оптимальних значеннях  $T_B$  та  $T_{II}$  збільшення часу осадження в досліджуваному інтервалі  $\tau = (3-75)$ с мають місце зміни як форми і розмірів окремих нанокластерів, так і їх поверхневої щільності відповідно (рис. 1, рис. 2). При цьому, якщо на

початкових етапах осадження формуються достатньо однорідні структури (рис. 2, а), то вже на більш пізніх стадіях росту має місце переважання утворення окремих нанокластерів значних розмірів (рис.2, б).

Іншою характерною особливістю процесу формування наноструктур є переважання майже на порядок величини їх латеральних ( $D_{CP}$ ) розмірів над висотою ( $h_{CP}$ ) (табл.). Що стосується зміни самих розмірів  $D_{CP}$  і  $h_{CP}$  від часу осадження  $\tau$ , то має місце чітке їх збільшення з часом осадження пари на підкладках, тобто ростом товщини конденсату (табл.: рис. 1; рис. 2). Зокрема, за часу осадження  $\tau = (3-75)$ с для PbTe:Bi -  $D_{CP}=(59-147)$ нм,  $h_{CP}=(4,9-72)$ нм; для PbTe:Sb -  $D_{CP}=(98-168)$ нм,  $h_{CP}=(13-35)$ нм. За часу осадження  $\tau = (3-75)$ с відповідні середні розміри нанокристалітів змінюються у наступних межах для конденсатів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>:  $D_{CP}=(30-333)$ нм,  $h_{CP}=(1,8-25)$ нм; PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>:  $D_{CP}=(69-255)$ нм,  $h_{CP}=(1,8-25)$ нм.

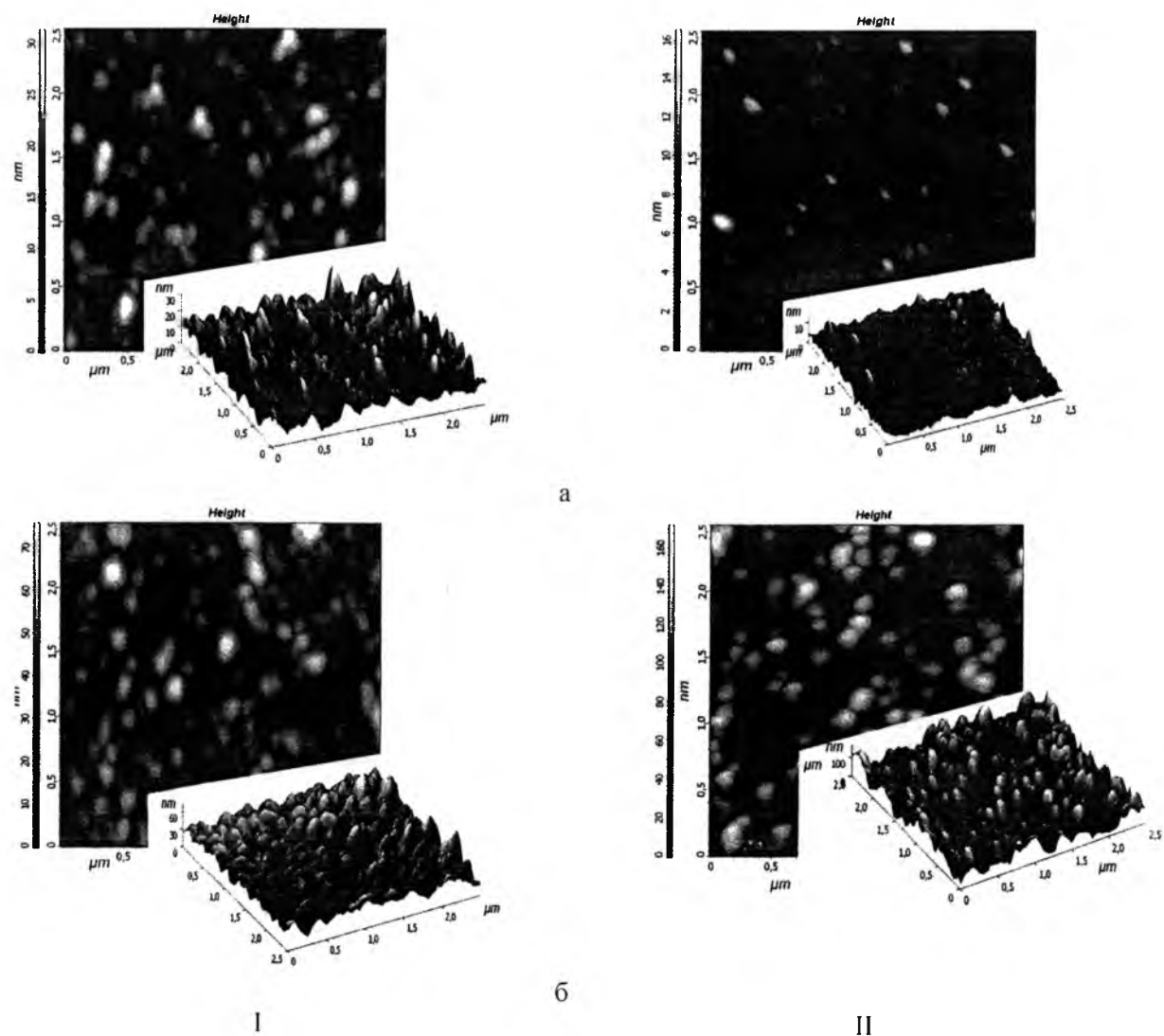


Рис.1. 3D і 2D АСМ-зображення конденсатів PbTe:Sb (I) та PbTe:Bi (II), отриманих на підкладках із полірованого скла при часі осадження  $\tau$ , с: 30-а; 75-б.  $T_B = 970$ К,  $T_{II} = 470$ К.

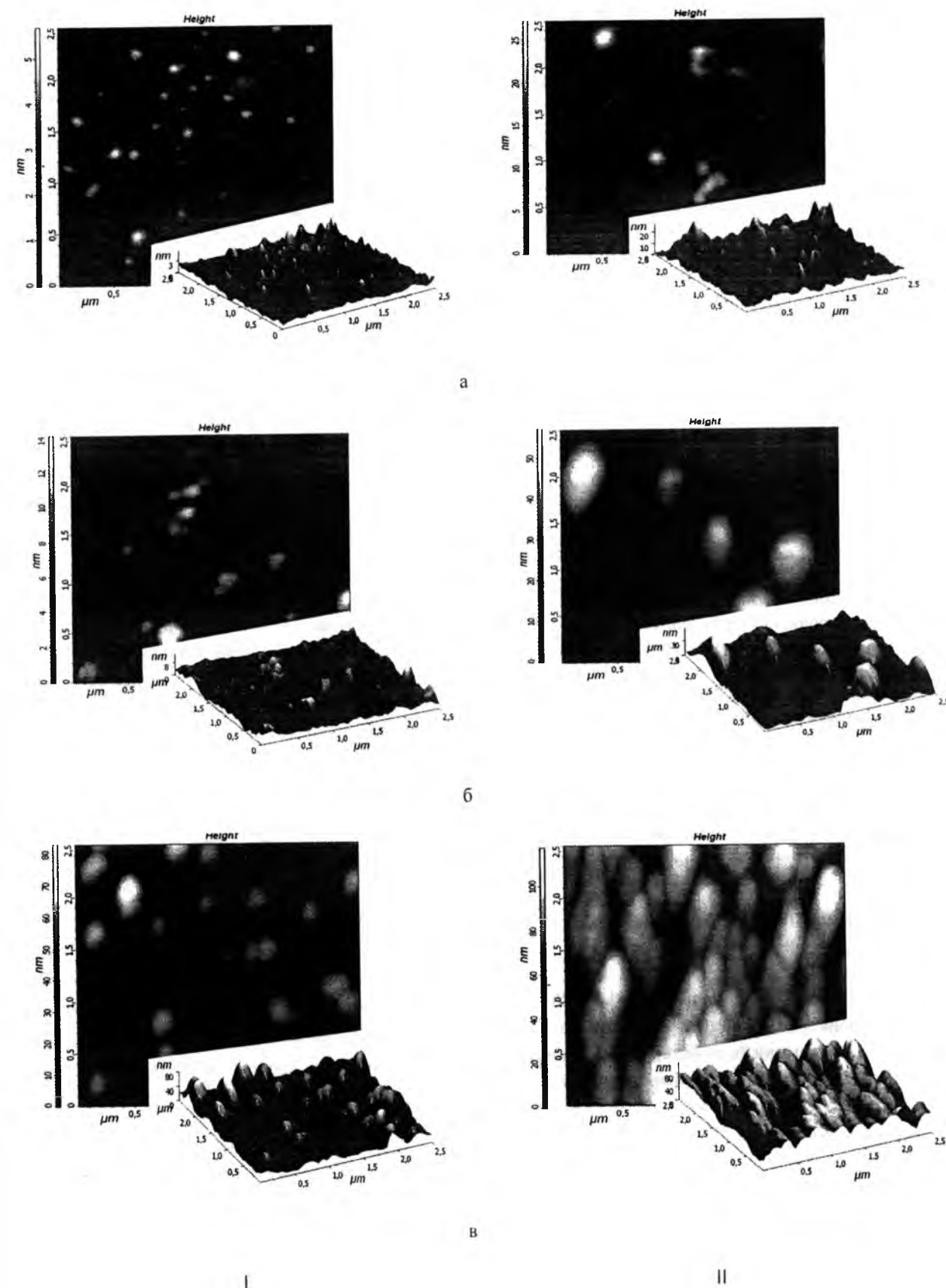


Рис.2. 3D і 2D АСМ-зображення конденсатів PbTe:Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (I) та PbTe:Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (II), отриманих на підкладках із полірованого скла при часі осадження  $\tau$ , с: 3-а; 10-б; 75-в.  $T_B = 970$ К,  $T_{II} = 470$ К.

Зауважимо, що відповідно до зміни латеральних  $D_{CP}$  і нормальних  $h_{CP}$  середніх розмірів нанокристалітів і залежить середньоквадратична шорсткість  $S_q$  ріст величин  $D_{CP}$  і  $h_{CP}$  зумовлює збільшення  $S_q$  (табл.). При цьому найменшу шорсткість  $S_q=0,6$  нм мають парофазні конденсати, отриманих за малих  $\tau=3$  с часів осадження, що відповідає найбільш однорідній структурі (рис. 2, а).

**2.2. Термоелектричні властивості.** Характерною ознакою конденсатів за всіх технологічних факторів є наявність стабільного n- типу провідності з достатньо високою концентрацією носіїв  $n=(10^{18} - 10^{20}) \text{ см}^{-3}$  (рис. 3, б; рис. 4, б). При цьому леговані конденсати PbTe:Bi, PbTe:Sb завжди мають вищу концентрацію носіїв (рис. 3, б; рис. 4, б – криві 1) за відповідні тверді розчини PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис. 3, б; рис. 4, б – криві 2) відповідно. Це зумовлює більші величини питомої електропровідності  $\sigma$  у легованих конденсатах (рис. 3, а; рис. 4, а – крива 1) у порівнянні із твердими розчинами (рис. 3, а; рис. 4, а – криві 2) і менші рухливості носіїв відповідно (рис. 3, в; рис. 4, в). Вражають при цьому «гігантські» значення коефіцієнтів Зеебека, які для конденсатів твердих розчинів складають  $S=(800 - 1400) \text{ мкВК}^{-1}$  (рис. 4, а – криві 2). Що стосується товщинних залежностей термоелектричних параметрів, то якщо питома електропровідність  $\sigma$  і концентрація носіїв  $n$  виявляють тенденцію до зростання із збільшенням товщини конденсатів (рис. 3, а, б; рис. 4, а, б), то рухливість носіїв  $\mu$  та коефіцієнт Зеебека  $S$  при цьому зменшується за величиною (рис. 3, в, г; рис. 4, в, г).

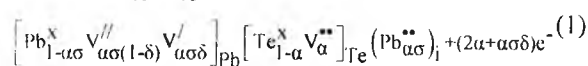
Відзначені товщинні зміни у кінетичних коефіцієнтів  $\mu$  і  $S$  пов'язані із концентраційною залежністю – зростанням концентрації електронів із товщиною за рахунок зменшення акцепторного впливу атмосферного кисню.

### III. Кристалохімія дефектної підсистеми

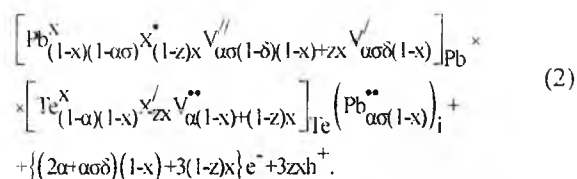
#### 3.1. Легований конденсат PbTe:Bi(Sb).

Донорний вплив домішок  $X=Bi$  (Sb) можна обґрунтувати враховуючи їх амфотерні властивості і кристалохімічні можливості розміщення як у катіонній ( $X^{3+} \rightarrow X_{Pb}^{1+}$ ), так і аніонній ( $X^{3-} \rightarrow X_{Te}^{1-}$ ) підградках основної матриці PbTe.

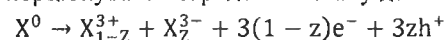
Зокрема кристалоквазіхімічна формула n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підградці (одно- і двозарядні вакансії плюмбуму  $V_{Pb}^{\cdot\cdot}$ ,  $V_{Pb}^{\cdot}$ ), згідно [11], має вигляд:



Беручи до уваги хімічну ідентичність елементів Sb і Bi, кристалоквазі-хімічна формула n-PbTe:X може бути представлена як:



Тут  $x$  – атомна частка  $X$ ,  $\alpha$  – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb,  $\delta$  – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій плюмбуму,  $\sigma$  – частка міжвузлових атомів плюмбуму,  $e^-$  – електрон,  $h^+$  – дірка, „/”, „..”, „.x” – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно,  $Z = \frac{[X^{3-}]}{[X^{3+}] + [X^{3-}]}$  – величина диспропорціонування зарядового стану домішки:



Холлівська концентрація носіїв струму  $n_H$  в цьому випадку буде визначатися як:

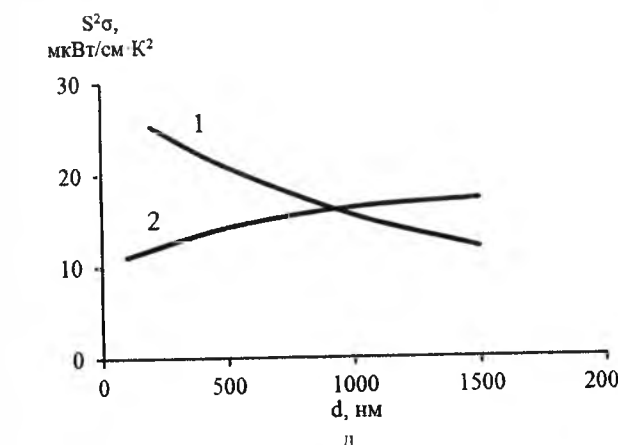
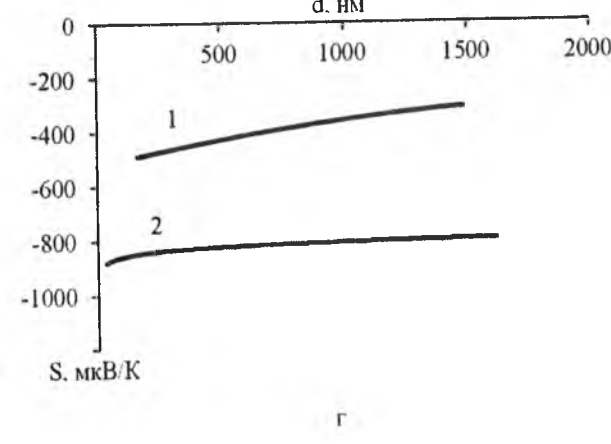
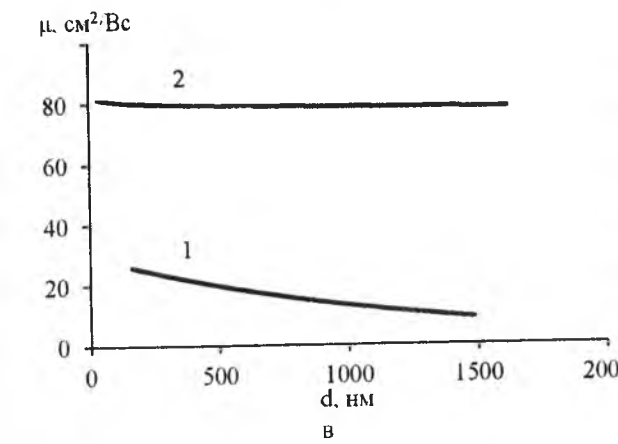
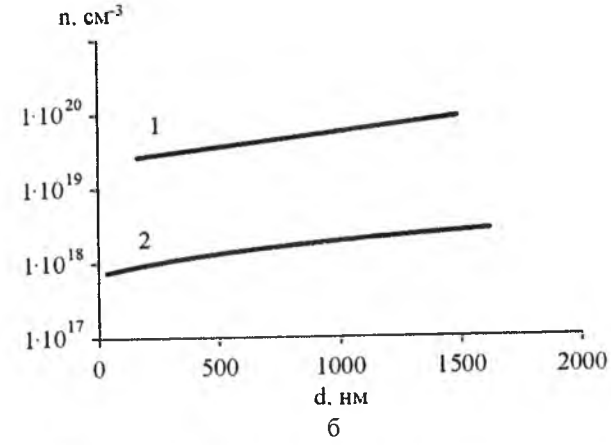
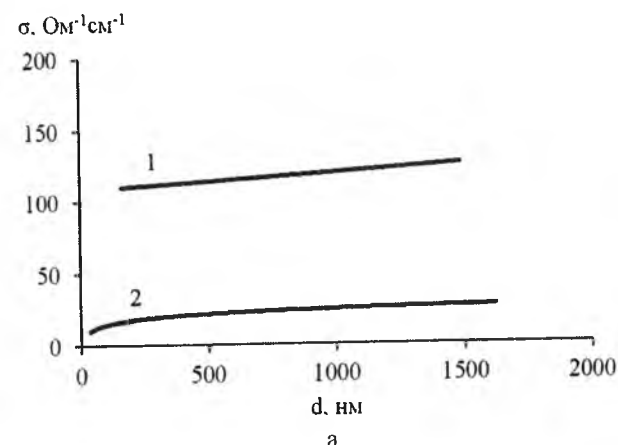
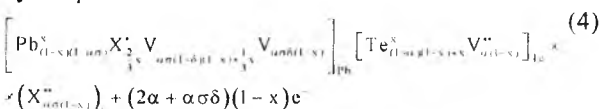
$$n_H = A \left| (2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x - 3zx \right| \quad (3)$$

Тут  $A = \frac{2N}{a^3}$ ,  $N$  – число структурних одиниць в елементарній комірни,  $a$  – параметр ґратки.

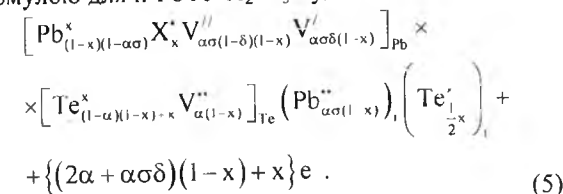
На рис. 5. представлені розрахунки залежності холлівської концентрації носіїв струму та концентрації точкових дефектів для PbTe:Sb від вмісту домішки та диспропорціонування зарядового стану атомів стибію. З розрахунку холлівської концентрації видно, що при значенні  $z < 0,5$  домішка чинить донорну дію ( $[Sb_{Pb}^{1+}] > [Sb_{Te}^{1-}]$ ), а при переважанні йонів стибію в позиціях телуру  $z > 0,5$  ( $[Sb_{Te}^{1-}] > [Sb_{Pb}^{1+}]$ ) – акцепторну.

При цьому домінуючими дефектами є йони стибію, вкорінені як у підґратку плюмбуму  $Sb_{Pb}^{1+}$ , так і в підґратку телуру  $Sb_{Te}^{1-}$  плюмбум телуриду, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту легуючої домішки [Sb]. Значний внесок у провідність вносять також двократно йонізовані вакансії плюмбуму  $V_{Pb}^{\cdot\cdot}$  та двозарядні вакансії телуру  $V_{Te}^{\cdot\cdot}$ , концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту домішки. Аналогічні міркування характерні і для дії легуючого впливу атомів бісмуту.

**3.2. Тверді розчини PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> і PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.** Що стосується твердих розчинів n-PbTe -  $X_2Te_3$  ( $X = Bi, Sb$ ), то за умови  $X_2Te_3 \rightarrow X_{\frac{2}{3}}^{3+} Te_2^{\cdot\cdot}$  кристалоквазіхімічна формула n-PbTe- $X_2Te_3$  буде представлена як:



При  $X_2Te_3 \rightarrow X_{\frac{2}{3}}^{3+} Te_2^{\cdot\cdot}$  кристалоквазіхімічною формулою для n-PbTe- $X_2Te_3$  буде:



Тут  $x$  – мольна доля  $Sb_2Te_3$ . Холлівська концентрація носіїв струму  $n_H$  у першому випадку (4) буде визначатися як:

$$n_H = A (2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) \quad (5)$$

а у другому (5) випадку:

$$n_H = A \left( (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x \right) \quad (6)$$

відповідно.

**Рис. 3.** Залежність середньостатистичних значень питомої провідності  $\sigma$  (а), концентрації  $n$  (б) і рухливості  $\mu$  (в) носіїв струму, коефіцієнта Зеебека  $S$  (г) та термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  (д) від товщини плівок PbTe:Bi(1) та PbTe+Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(2), осаджених при  $T_B = 970K$  і  $T_P = 470K$ .

Деякі результати проведених розрахунків холлівської концентрації носіїв струму і концентрації домінуючих точкових дефектів представлено на рис. 6. У випадку заміщення позицій плюмбуму і утворення катіонних вакансій спостерігаємо незначне зменшення концентрації основних носіїв з ростом частки  $X_2Te_3$  ( $x$ ) (рис. 6, б – крива 1). При реалізації механізму II (заміщення позицій плюмбуму і утворення міжвузлового телуру) у n-PbTe-  $X_2Te_3$  холлівська концентрація носіїв струму помітно зростає зі збільшенням величини  $x$  (рис. 6, а – крива 2).

Аналізуючи отримані результати щодо активної донорної дії  $X_2Te_3$ , можна зробити висновок про те, що на практиці має місце реалізація механізму II. Особливості, що спостерігаються у зміні

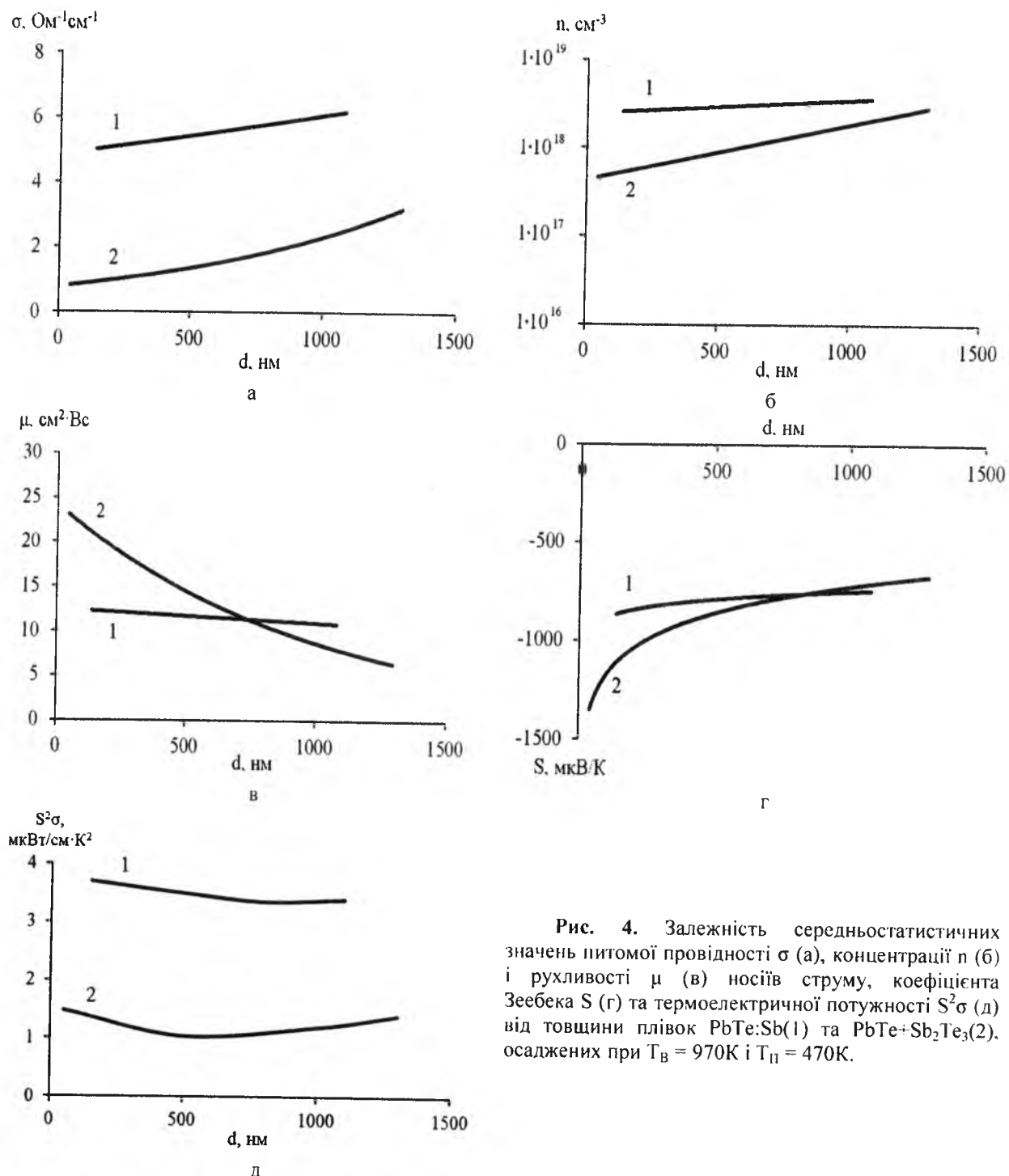


Рис. 4. Залежність середньостатистичних значень питомої провідності  $\sigma$  (а), концентрації  $n$  (б) і рухливості  $\mu$  (в) носіїв струму, коефіцієнта Зеебека  $S$  (г) та термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  (д) від товщини плівок PbTe:Sb(1) та PbTe+Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(2), осаджених при  $T_V = 970K$  і  $T_{II} = 470K$ .

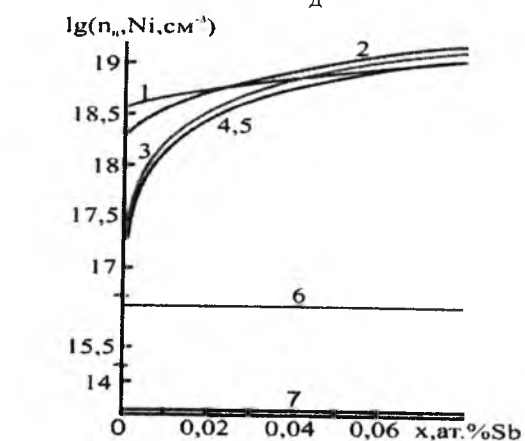


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 –  $n_n$ ) та концентрації домінуючих точкових дефектів  $N_i$  для кристалів n-PbTe:Sb від вмісту домішки [Sb] ( $x$ ) при  $z = 0,45$ .  $N_i$ : 2 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ; 3 –  $[Sb_{Pb}^{+}]$ ; 4 –  $[Sb_{Te}]$ ; 5 –  $[V_{Pb}^{2-}]$ ; 6 –  $[Pb_i^{2+}]$ ; 7 –  $[V_{Pb}]$ ; 8 –  $[Te_i^0]$ .

концентрації носіїв заряду пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 6.). При цьому можна зробити висновок про те, що найбільший внесок у провідність дають домішкові дефекти  $X_{Pb}^{+}$  (рис. 6. а – крива 2), концентрація яких різко зростає з ростом вмісту  $X_2Te_3$ , а також катіонні вакансії  $V_{Te}^{2+}$ , концентрація яких змінюється незначно зі зміною складу твердого розчину (рис. 6, а – крива 5). Вклад  $V_{Pb}^{2-}$ ,  $V_{Pb}$ ,  $Pb_i^{2+}$  значно менший (рис. 6, а – криві 3, 4, 6). Міжвузловий телур  $Te_i^0$  має значну концентрацію, яка зростає з ростом  $x$  (рис. 6, а – крива 7), однак він не впливає на величину  $n_n$ .

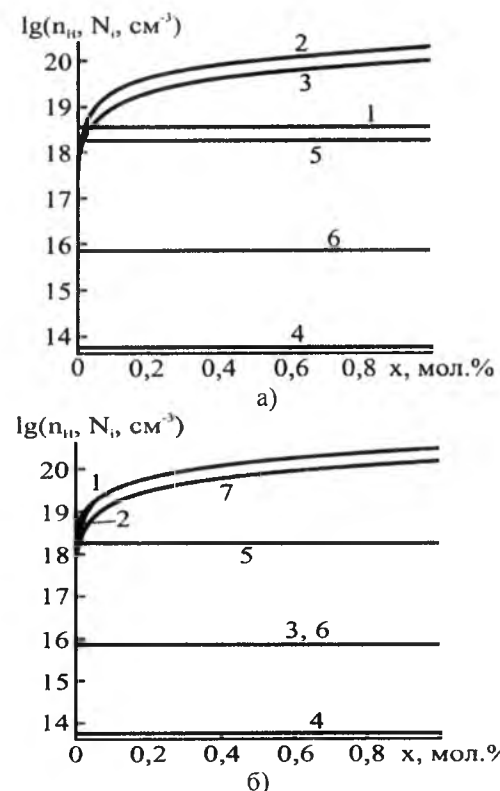


Рис. 6. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 –  $n_n$ ) та концентрації домінуючих точкових дефектів (2-7 –  $N_i$ ) для кристалів n-PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> від складу твердого розчину ( $x$ ) за умови реалізації механізму I (а) та механізму II (б). 2 –  $[Sb_{Pb}^{+}]$ ; 3 –  $[V_{Pb}^{2-}]$ ; 4 –  $[V_{Pb}]$ ; 5 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ; 6 –  $[Pb_i^{2+}]$ ; 7 –  $[Te_i^0]$ .

### Висновки

1. Проведено комплексні дослідження процесів структуроутворення і термоелектричних властивостей парофазних конденсатів PbTe:Sb, PbTe:Bi та PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, отриманих за різних часів осадження пари  $\tau = (3-75)s$  на поліровані скляні підкладки.
2. Показано, що має місце реалізація росту окремих нанокластерів за механізмом Фольмера-Вебера із етапами їх нуклеації, агрегування та коалесценції.
3. Встановлено зростання латеральних  $D_{CP}$  розмірів нанокластерів та їх висот  $h_{CP}$  із часом осадження у межах  $D_{CP}=(30-300)nm$ ,  $h_{CP}=(2-70)nm$  як і середньоквадратичної шорсткості  $S_q=(0,6-30)nm$ , відповідно.
4. Термоелектричні параметри конденсатів визначаються їх товщиною та хімічним складом: найбільшу концентрацію  $n_n$  і провідністю  $\sigma$  мають леговані плівки PbTe:Sb, PbTe:Bi, а найбільшим коефіцієнтом Зеебека характеризуються структури на основі твердих розчинів PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  $S=(200-1400)$  мкВ/К.
5. Донорний вплив домішок Sb і Bi, а також Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> і Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> у твердих розчинах на основі плумбум телуриду пояснено кристалохімічним механізмом заміщення атомами (стібію) плумбуму в катіонній підґратці PbTe ( $Sb^{3+} \rightarrow Sb_{Pb}^{1+}$ ;  $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Pb}^{1+}$ ) відповідно.

Робота виконана згідно наукових проектів НАН України (реєстраційний номер 0113U000185), ДФФД МОН України (реєстраційний номер 0113U003689)

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри;  
**Яворський Я.С.** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник.  
**Мудрий С.І.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики металів.  
**Криськов П.А.** – професор, кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики;

[1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк, Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).  
 [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова, Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$  (Наука, Москва, 1975).  
 [3] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.Н. Скуднова, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства (Наука, Москва, 1967).  
 [4] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. Наноструктурированные халькогениды свинца: монография (ЯрГУ, Ярославль 2011).  
 [5] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. Физика и технология полупроводниковых пленок (Вища школа, Львів, 1988).

- [6] Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, І.С. Біліна, П.М. Литвин, І.М. Ліщинський, В.Б. Марусяк. Фізика і хімія твердого тіла, 13(4), 934 (2012).
- [7] Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, Б.С. Дзундза, І.В. Горічок, Л.Й. Межиловська. Фізика і хімія твердого тіла, 12(3) 633 (2011).
- [8] Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, П.М. Литвин, І.С. Біліна, І.М. Ліщинський, В.Б. Марусяк. Фізика і хімія твердого тіла, 14(2), 436 (2013).
- [9] Я.С. Яворський. Фізика і хімія твердого тіла, 14(2) 427 (2013).
- [10] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Я.С. Яворський, О.Б. Костюк, Т.С. Люба, Термоелектрика, 3, 52 (2013).
- [11] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун. Фізика і хімія твердого тіла, 8(2), 366 (2007).

D.M. Freik<sup>1</sup>, Ja.S. Yavorskyj<sup>1</sup>, S.I. Mudryj<sup>2</sup>, C.A. Kryskov<sup>3</sup>

## Structure and Thermoelectric Properties of Pb-Sb-Te, Pb-Bi-Te Vapor-Phase Condensates on Glass Substrates

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University

57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

<sup>2</sup>Ivan Franko Lviv National University, Str. Cyril and Methodius, 8, Lviv, 79005, Ukraine<sup>3</sup>Ivan Ogijenko Kamenetz-Podolsk National University,

Str. Ogijenko, 61, c. Kamenetz-Podolsk, 32300, Ukraine, e-mail: ik@kaf@ua.fm

The results of ACM- research of processes of structure and thermoelectric properties of vapor-phase condensates doped by Sb and Bi Lead telluride and solid solutions PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, deposited on substrates of polished glass have been proposed. The influence of the deposition time  $\tau = (3-75)$  s with (thick condensate ) on the characteristics of individual nanoformation and change of thermoelectric parameters. It is shown that the main mechanism of nucleation is Folmera -Weber mechanism of individual nanoclusters formation and implementation processes nukleatsiy, aggregation and koalestsentsiy. A significant impact of donor impurities Sb and Bi and "giant" value of Seebeck coefficient  $S = (800-1400)$  mV/K of solid solutions has been found. A crystal doping and mechanisms of formation of solid solutions of the studied condensates have been proposed. Specified on the dominance of substitution of cationic impurities of the crystal lattice of PbTe ( $Sb^{3+} \rightarrow Sb_{Pb}^{1+}$ ,  $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Pb}^{1+}$ ).

УДК 021.315.592

ISSN 1729-4428

І.І. Чав'як

## Процеси структуроутворення у конденсатах SnTe/слода, отриманих методом «гарячої стінки»

Івано-Франківський національний медичний університет,  
вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

Представлено результати АСМ-досліджень та електричних властивостей парофазних конденсатів SnTe на свіжих сколах (0001) монокристалів слюда-мусковіт за температур осадження  $T_D = (100-250)^\circ\text{C}$ . Показано, що має місце механізм зародження Фольмера-Вебера із реалізацією стадій формування нерівноважних нанокристалів, їх автокоалесценції та перехід через округлені форми до огранених структур. Встановлено, що дефектна структура характеризується наявністю двійникових меж і порожнин, створених при зрощуванні паралельних та антипаралельних тригранних наноутворень. Виявлено збільшення латеральних розмірів нанокристалітів та їх висоти із підвищенням температури осадження. Стабільний р-тип провідності конденсатів пояснено зміщенням області гомогенності сполуки SnTe на боці телуру, величина якої залежить від температури підкладок.

**Ключові слова:** парофазні конденсати, станум телурид, структура, дефекти, електричні властивості.

Стаття постуила до редакції 30.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Станум телурид, завдячуючи особливостям Р-Т-Х-діаграм рівноваги має стабільний р-тип провідності із високою концентрацією носіїв ( $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>), що робить перспективу його використання для додатних віток термоелектричних модулів [1]. Він кристалізується у структурі типу NaCl, параметр ґратки якої в області гомогенності сполуки SnTe змінюється згідно із  $a = [6,3278-3,54(x-1/2)]$  Å, де  $x$  - атомна доля телуру [2].

Тонкі плівки і наноструктури у значній мірі, порівняно із масивним матеріалом, розширюють

області їх використання у мікро- і наноелектроніці [3]. При цьому на перший план виступають технології їх отримання, які суттєво впливають як на структурний стан конденсатів, так і весь комплекс їх властивостей [4]. Зауважимо, що у попередніх наших роботах [5,6] проведено дослідження механізмів росту, структури і властивостей парофазних конденсатів SnTe, отриманих осадженням пари у відкритому вакуумі. Метою цієї роботи є вивчення особливостей процесів формування, структури та електричних властивостей конденсатів станум телуриду, вирощених за умов «гарячої стінки».

### Таблиця

Технологічні, структурні та електричні параметри конденсатів SnTe на підкладках із сколів (0001) слюди-мусковіт, отриманих методом «гарячої стінки». Температура випарника  $T_B=550^\circ\text{C}$ , температура стінки  $T_C=600^\circ\text{C}$ , час осадження  $\tau = 30$  хв

№ зразка	Тем-ра підкладки, $T_D, ^\circ\text{C}$	Товщина конденсату d, мкм	Параметр ґратки, a, Å	Середня висота зерен ( $h_c$ ), нм	Середня шорсткість $R_a$ , нм	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	n, см <sup>-3</sup>	$\mu$ , см <sup>2</sup> /Вс	S, мкВ/К
1	100	2,97	6,3224	29,5	4,5	1864	$1,21 \cdot 10^{20}$	96	23
2	150	2,43	6,3238	20,2	3,1	32	$2,72 \cdot 10^{18}$	72	35
3	200	1,08	6,3254	65,3	8,0	20	$1,74 \cdot 10^{18}$	73	38



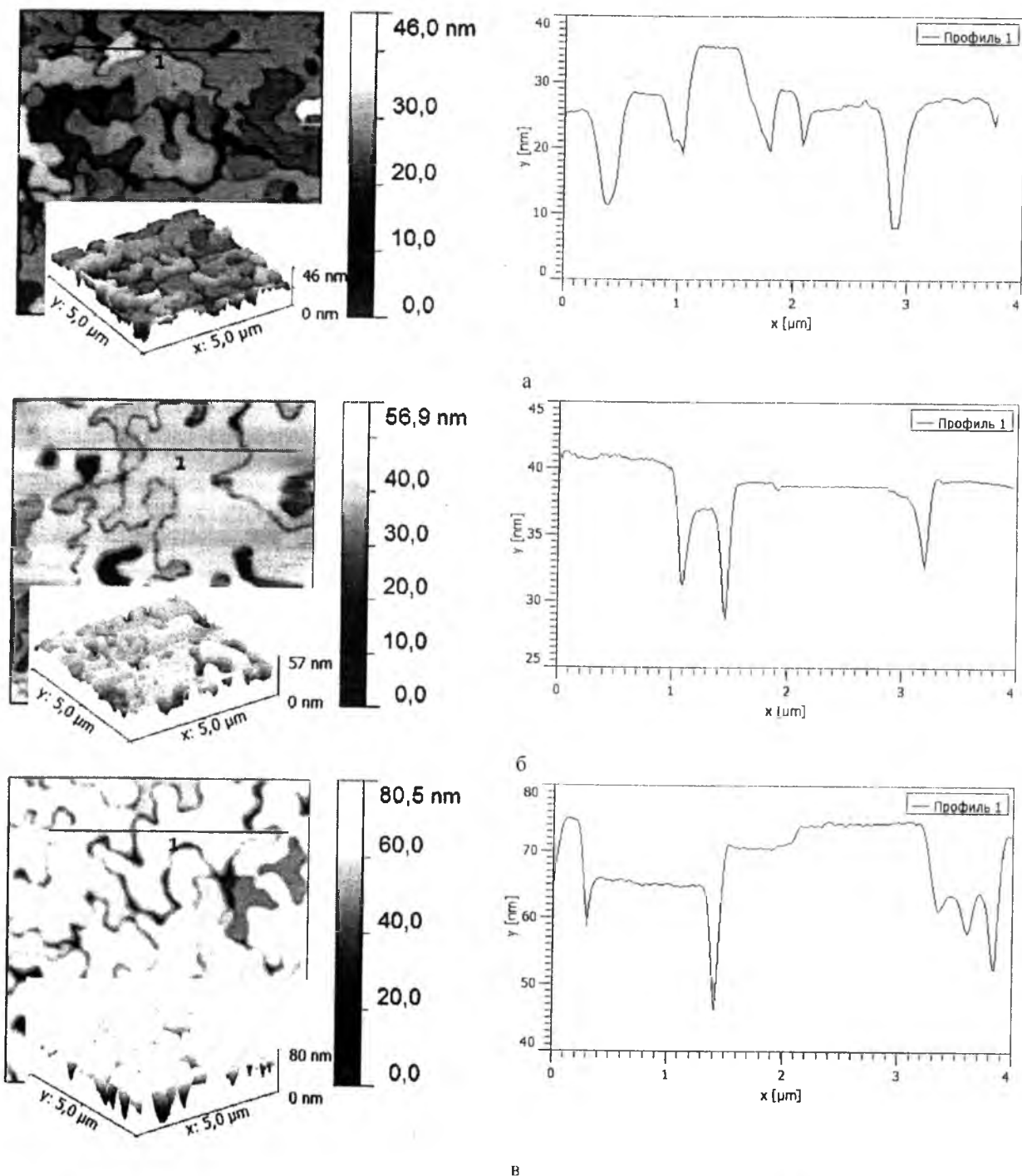


Рис. 1. 3D I 2D АСМ-зображення (зліва) та профілографи (справа) конденсатів SnTe, отриманих на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт методом «гарячої стінки» за температури осадження  $T_{пл}$ , °С: 100-а, 150 – б, 200 – в. Температура випаровування  $T_B=550^\circ\text{C}$ , температура стінки  $T_C=600^\circ\text{C}$ , час осадження  $\tau = 30$  хв. Зразки №1,2,3 (таблиця).

## I. Методика експерименту

Конденсати отримували з парової фази методом «гарячої стінки» випаровуванням наважки із наперед синтезованої сполуки SnTe при температурі  $T_B = 550^\circ\text{C}$ . Пару конденсували на підкладки із свіжих сколів (0001) монокристалів слюди-мусковіт, температуру якої змінювали в інтервалі  $T_{пл} = (100-250)^\circ\text{C}$ . Температура стінки була дещо вищою за

температуру випаровування і складала  $T_C = 600^\circ\text{C}$ , щоб унеможливити осадження на них пари сполуки. Час осадження пари ( $\tau=30$  хв), як і маса наважки були однакові для усіх умов вирощування структур SnTe/слода (табл.).

Параметр ґратки (а) епітаксійних плівок визначали модифікованим методом Бонда на двокристалльному X-дифрактометрі ДРОН-3 із використанням  $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання. Використали відбивання (222) за схемою ( $n_1$ -m), що забезпечувало

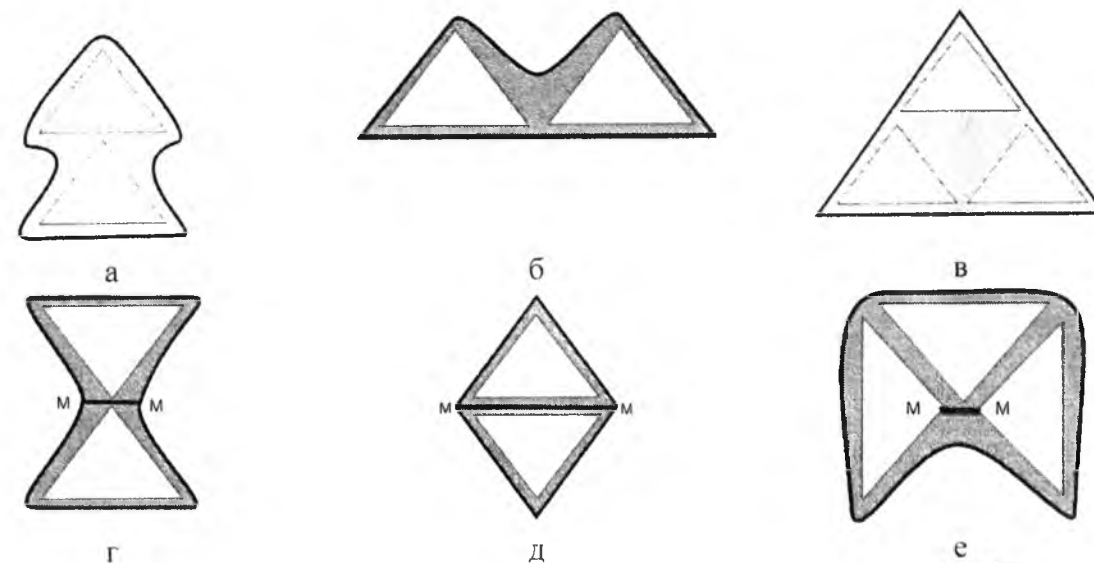


Рис. 2. Схема багатопозиційного зародження тригранних нанокристалів SnTe/(0001) слюда за умови паралельної (а, б, в) та антипаралельної (двійникової) орієнтації. Лінії М-М – двійникові межі; лінії контури фігур, темні поля – порожнини.

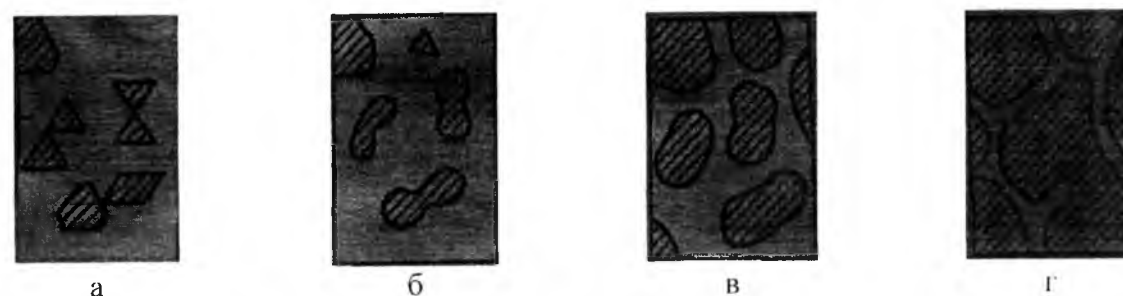


Рис. 3. Стадії зародження, зрощування нанокристалів SnTe на сколах (0001) слюди: а – нерівноважні нанокристали; б – автокоалесценція нанокристалів; в – коалесценція окремих округлених структур; г – перехід до огнаних форм [8].

точність  $\Delta a = \pm 10^{-4} \text{ \AA}$  [7]. АСМ-дослідження проводили на Nanoscope 3a Dimension 3000 із використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 за результатами яких крім топології поверхні та її профілограм у програмі Gwyddion визначено розміри нанокристалів, шорсткість, гістограми розподілу нанокристалів за висотою.

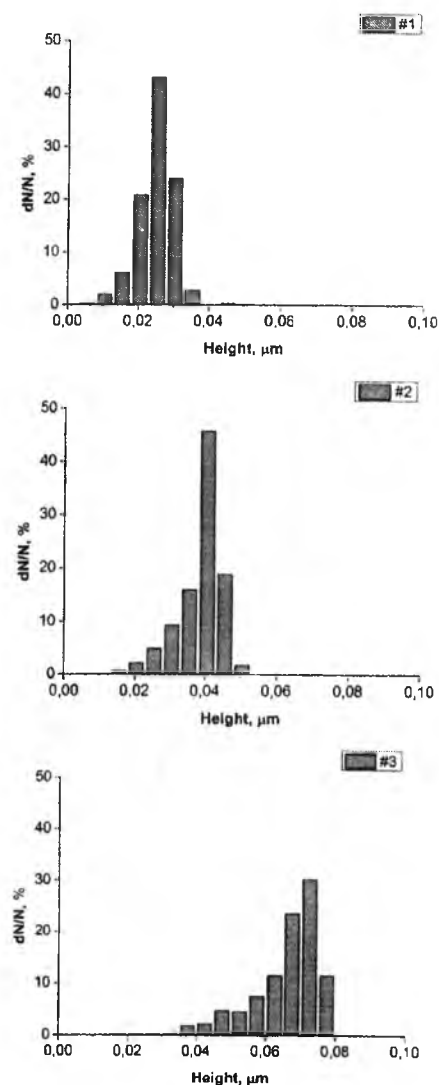
Вимірювання електричних параметрів конденсатів проводили при кімнатних температурах у постійних магнітних і електричних полях на автоматизованій установці. Струм через зразок складав  $\sim 1 \text{ mA}$  при індукції магнітного поля  $1.5 \text{ Тл}$ .

## II. Структура конденсатів

Структура отриманих парофазних конденсатів SnTe/слода (рис. 1-зліва) за своїм характером подібна до структури тонких плівок PbTe/слода за умови росту за механізмом «пара-кристал» (П-К) [8]. У нашому випадку можна стверджувати, що реалізується механізм зародження Фольмера-Вебера з утворенням окремих тригранних пірамідальних утворень із орієнтацією нанокристалів (111) [112] SnTe  $\parallel$  (0001), [0010] слюди (рис.1). При цьому має місце багатопозиційне зародження паралельних і

антипаралельних (двійкових симетрично орієнтованих) тригранних нанокристалів, схема взаємного розташування яких зображена на рис.2. Тут світлими трикутниками позначено окремі структури, а суцільними лініями – їх фігури зрощування на пізніх стадіях осадження пари і формування конденсату. Зауважимо, що наявність симетричних орієнтацій зумовлює утворення двійникових меж, характерною ознакою яких є замкнуті фігури, окреслені ламаними лініями (рис.1 – зліва, рис.2). Ці лінії направлені вздовж напрямків  $\langle 110 \rangle$  SnTe (рис.2), а їх розміщення зумовлене набором позицій антипаралельних тригранних нанокристалів (рис.2, г-е). Ця обставина пояснює те, чому замкнуті двійникові межі містять багато гострих кутів ( $60^\circ$ ) (рис.1), які зменшують їх стабільність [8]. При значних часах осадження пари на підкладках, достатніх для того, щоб пройшли дифузійні процеси, що забезпечують рекристалізаційні зміни структури має місце округлення гострих кутів (рис.1 – зліва, рис.3, в). Це призводить до того, що двійникові межі виходять із кристалографічної площини регулярної двійникової межі і при цьому зменшується їх поверхнева енергія. Відзначаючи стадії формування епітаксійних структур SnTe/слода, як і для PbTe згідно [8] слід





**Рис. 4.** Гістограми розподілу висот наноструктур у конденсатах SnTe, отриманих на свіжих сколах (0001) слюди мусковіт методом «гарячої стінки» за температур осадження  $T_{II}$ , °C: 100 – а, 150 – б; 200 – в. Температура випарника  $T_B=550^\circ\text{C}$ , температура стінки  $T_C=600^\circ\text{C}$ , час осадження  $\tau = 30$  хв. Зразки №1,2,3 (таблиця).

вказати на реалізацію стадій, які відповідають утворенню нерівноважних нанокристалів (рис.3, а), автокоалесценцію (рис.3, б), коалесценцію окремих округлих структур (рис.3, в) та перехід до обмежених форм росту (рис.3, г). Крім того, місцями утворення дефектів у епітаксійному конденсаті є канали між паралельними гранями нанокристалів, а також порожнини, які залишаються при їх злитті за часткової коалесценції. Про відзначений тип макродефектів можна судити із АСМ-зображень (рис.1, б-зліва), які можуть утворюватися між паралельними (рис.2, в – темні поля) та антипаралельними (двійниковими) (рис.2, е – темні поля) нанокристалом при їх зрощуванні.

Важливим фактором, що визначає морфологію наноструктур є температура осадження (підкладок)  $T_{II}$ . Так, зокрема, із підвищенням  $T_{II}$  від  $100^\circ\text{C}$  до

$200^\circ\text{C}$  спостерігається збільшення як латеральних розмірів нанокристалів  $D=(0.8-2,0)$  мкм, так і їх висот  $h=(40-80)$  нм (рис.1-справа, рис 4) SnTe. Те, що  $D \gg h$  вказує на домінування процесів росту парофазних конденсатів у площині сколів (0001) слюди-мусковіт із формуванням нанокристалів мікронних розмірів. Останнє підтверджується як АСМ-зображеннями конденсатів (рис.1-зліва), так і їх профілограмами (рис.1 – справа) та гістограмами розподілу висот (рис.4). Середня шорсткість  $R_a$  поверхні наноструктур адекватно змінюється із розмірами кристалів і знаходиться у межах  $R_a=(3,1-8,0)$  нм (табл.).

Слід зауважити, що за вибраних технологічних факторів швидкість росту (осадження) конденсату із підвищенням температури суттєво зменшується. Так, якщо при  $T_{II}=100^\circ\text{C}$  вона складає  $v \approx 0,1$  мкм/хв., то вже при  $T_{II} = 250^\circ\text{C}$   $v = 0,016$  мкм/хв. (табл.). Таким чином, представлені 3D і 2D АСМ-зображення відображають залежність не тільки морфології поверхні конденсатів від температури осадження  $T_{II}$ , але і, у певній мірі, і від їх товщини. Спостережуваний стабільний р-тип провідності конденсатів SnTe, за всіх вибраних технологічних факторів (табл.), пов'язаний із тим, що область гомогенності сполук лежить цілком на боці халькогену відносно стехіометричного складу з протяжністю від 50,1 до 50,9 ат.% Te [2].

Останнє є причиною утворення значної кількості вакансій у катіонній підгратці  $V_{Sn}$ , які є ефективними акцепторами і, таким чином, відповідають за діркову провідність. Спостережуване зменшення холлівської концентрації носіїв із підвищенням температури осадження (табл.) зумовлене активізацією процесів десорбції телуру із підкладки, як більш летючої компоненти і відповідно, зменшення величини відхилення від стехіометрії конденсату на боці халькогену. Останнє веде до зменшення вакансій стану і концентрації дірок. Ці міркування підтверджуються деяким зростанням параметра ґратки конденсатів із підвищенням  $T_{II}$  (табл.).

## Висновки

1. Проведено дослідження механізмів формування і електричних властивостей парофазних конденсатів, отриманих методом «гарячої стінки» на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт.
2. Показано, що процеси зародження здійснюються за механізмом Фольмера-Вебера, а зрощування окремих нанокристалів веде до утворення двійникових меж та систем порожнин.
3. Встановлено, що епітаксійні структури орієнтовані  $(111) [11\bar{2}] \text{ SnTe} \parallel (0001) [0010]$  слюди, а двійникові межі направлені вздовж напрямків  $\langle \bar{1}10 \rangle \text{ SnTe}$ .

4. Стабільний р-тип провідності пояснено зміщенням області гомогенності сполук SnTe на боці телура, величина якого визначається температурою осадження.

результатів.

Робота виконана згідно наукових проектів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536), та НАН України (Державний реєстраційний номер 0116U006281).

Автори висловлюють подяку проф. Фрейку Д.М. за постановку задачі дослідження та аналіз їх

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^IVB^6$  (Наука, Москва, 1975).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості (Ілай, Івано-Франківськ, 2002).
- [3] Д.М. Фрейк, М.А. Галушак, Л.И. Межилловская. Физика и технология полупроводниковых пленок (Вища школа, Львів, 1988).
- [4] Д.М. Фрейк, А.П. Шпак, І.І. Чав'як, Ю.А. Куницький. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 7(4), 1089-1111 (2009).
- [5] Б.С. Дзундза, І.І. Чав'як, А.І. Ткачук, Г.Д. Матеїк, О.Л. Соколов. ФХТТ. 11(3), 614-617 (2010).
- [6] І.К. Юрчишин, І.І. Чав'як, Ю.В. Лисюк, Л.Т. Харун. ФХТТ. 11(4), 898-903 (2010).
- [7] W.L. Bond. Acta Cryst. 13(10), 814-818 (1960).
- [8] Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. (Наука, Москва, 1972).

I.I. Chaviyak

## The Processes of Structure Formation in Condensates SnTe/mica Obtained by Method "Hot Wall"

Ivano-Frankivsk National Medical University,

2, Galyzka Str, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

Presented by results of AFM studies and electrical properties of vapor-phase condensates SnTe on fresh chipped (0001) single crystals of muscovite mica at deposition temperature  $T_S=(100-250)^\circ\text{C}$ . Shown that there is a mechanism of nucleation Folmer-Weber implementation stages of the formation of nonequilibrium nanocrystals and their avtocoalescence and crossing over to the rounded shape faceted structures. Established that the defect structure is characterized by twin boundaries and voids created by splice parallel and antiparallel trihedral nanoformations. Discovered increase of the lateral size and height nanocrystals with increasing deposition temperature. Stable p-type conductivity of condensate explained offset the homogeneity of the compound SnTe on the side of tellurium, the value of which depends on the temperature of the substrate.

**Keywords:** vapor-phase condensates Tin Telluride, structure, defects, electrical properties.

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, В.І. Маковишин, І.А. Арсенюк

## Приповерхневі шари і термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легованого бісмутом SnTe

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@prn.if.ua

<sup>2</sup>Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка  
вул. Огієнка, 61, м. Кам'янець-Подільський, Хмельницька область, Україна, 32300

Досліджено термоелектричні властивості плівок на основі чистого і легованого бісмутом телуриду олова, отриманих конденсацією пари у відкритому вакуумі на ситалові та слюдяні підкладки. На основі двошарової моделі Петріца визначено електричні параметри приповерхневих шарів. Отримані результати інтерпретуються процесами адсорбції кисню на поверхні та його дифузії в глибокий конденсат.

**Ключові слова:** тонкі плівки, телурид олова, поверхня, термоелектричні властивості.

Стаття постуила до редакції 11.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Станом телурид широко застосовуються в напівпровідниковій техніці. Також він є перспективним як термоелектричний матеріал для середьотемпературної області (500-750) [1,2]. Отримання тонкоплівкового матеріалу у значній мірі розширює межі практичного застосування. Ще до тепер залишається до кінця нерозв'язаною задача про стабільність у часі електричних параметрів. Крім того, при витримці плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями р-типу провідності [3].

У даній роботі досліджено товщинні залежності термоелектричних параметрів плівок на основі чистого і легованого бісмутом SnTe отриманих із парової фази на ситалових та слюдяних підкладках.

### I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу SnTe у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та ситалу. Температура випарника складала  $T_v=870$  К, а температура підкладок  $T_p=470$  К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (5-480)с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як

процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю побудови графіків часових і температурних залежностей. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав  $\approx 1$  мА. Магнітне поле було направлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Результати досліджень і залежності питомої електропровідності  $\sigma$  і холлівської концентрації носіїв струму  $n_H$  та коефіцієнта Зеебека  $S$  від товщини представлені на рис. 1-3.

### II. Елементи теорії

У плівках при їх витримці на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями р-типу.

Для оцінки провідності приповерхневого шару у плівках аналіз електричних властивостей доцільно використати двошарову модель Петріца [4]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) (область поверхневого заряду) завтовшки  $d_s$ , концентрація носіїв струму в якому  $p_s$ , а їх рухливість  $\mu_s$ , і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами:  $d_b$ ,  $p_b$ ,  $\mu_b$  які з'єднані паралельно. Товщина плівки  $d = d_s + d_b$ .

У цьому випадку згідно [4]:

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}; \quad (1)$$

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

$$\mu = \sigma R = \frac{\sigma_s^2 d_s R_s + \sigma_b^2 d_b R_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}; \quad (3)$$

$$S = \frac{S_s \sigma_s d_s + S_b \sigma_b d_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}; \quad (4)$$

За умови відомих експериментальних значень  $\sigma$ ,  $R$ ,  $\mu$  та об'ємних  $\sigma_b$ ,  $R_b$ ,  $\mu_b$ ,  $S_b$  і  $d$ , із даних співвідношень можна наближено визначити параметри приповерхневого шару  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $\mu_s$ ,  $S_s$  відповідно.

### III. Результати дослідження та їх аналіз

Введення Ві зумовлює донорну дію у станом телуриді, яка виявляється у спаданні концентрації дірок в об'ємі плівок.

Із рис. 1. видно, що зі збільшенням товщини конденсатів  $d$ , незалежно від складу, провідність  $\sigma$ ,  $10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$

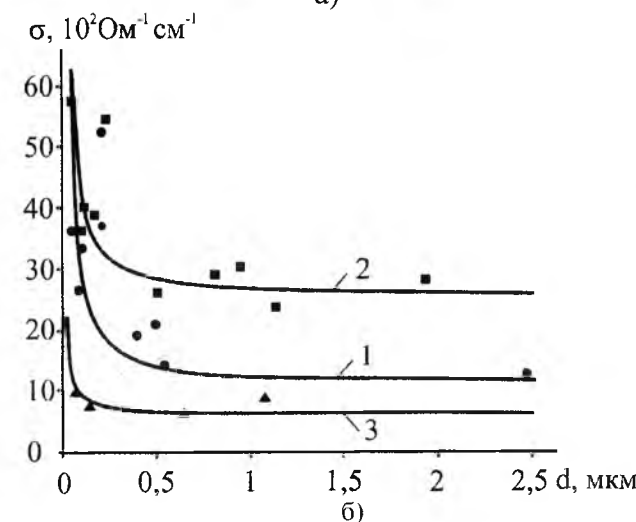
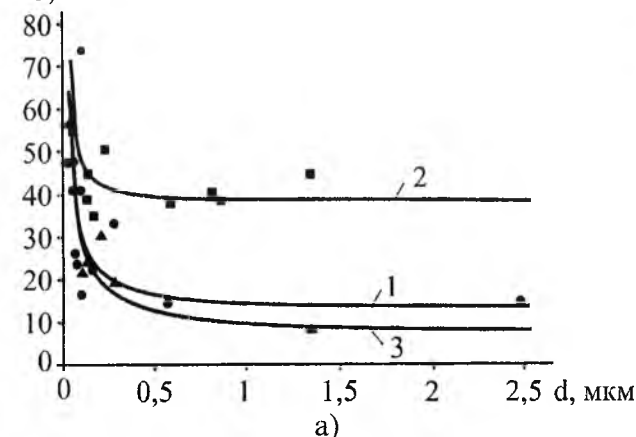


Рис. 1. Залежності питомої електропровідності  $\sigma$  від товщини  $d$  плівок SnTe:Bi на підкладках ситалу (а) та слюди (б) з вмістом Ві: чистий (1, ●), 0,3 мол.% (2, ■) та 2 мол.% (3, ▲). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

суттєво спадає з виходом на насичення при  $d \approx 0.5$  мкм. Що пов'язане з зростанням холлівської концентрації носіїв струму в області малих товщин плівок. Така зміна концентрації носіїв пов'язана із акцепторною дією адсорбованого поверхнею кисню. Причому концентрація носіїв струму для чистого телуриду є більшою ніж для легованого завдяки донорній дії вісмуту. Видно що концентрація носіїв струму для вмісту легуючої домішки Ві 0,3 мол.% є дещо більша ніж для 2 мол.%, що може бути пов'язане з виходом за межі області розчинності Ві в станом телуриді.

Леговані плівки SnTe:Bi також характеризується значною концентрацією дірок, яка для товстих плівок досягає значень  $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Провідність та коефіцієнт Зеебека також мають високі значення  $4 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  і 125 мкВ/К відповідно (рис. 1, 3), що забезпечує високі значення термоелектричної потужності  $S^2 \sigma \approx 40 \text{ мкВт/К}^2 \text{ см}$  (2 мол.%).

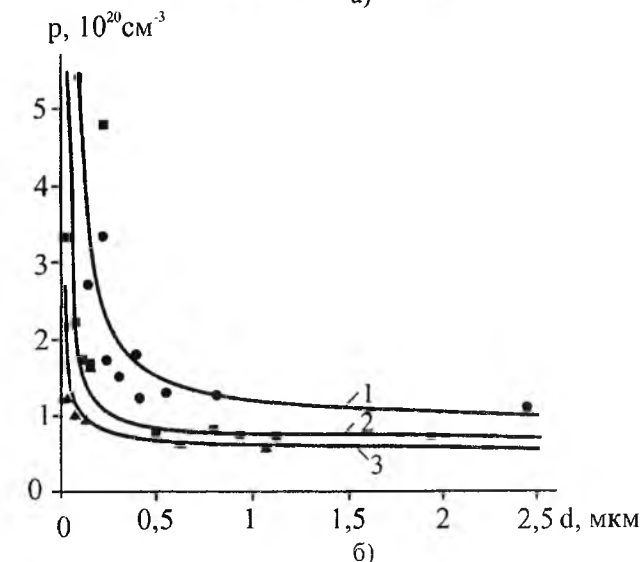
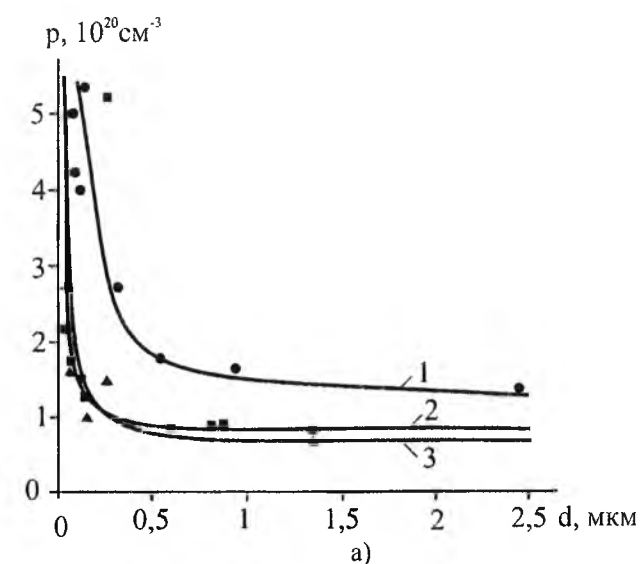


Рис. 2. Залежності холлівської концентрації носіїв струму  $p$  від товщини  $d$  плівок SnTe на підкладках ситалу (а) та слюди (б) з вмістом Ві: чистий (1, ●), 0,3 мол.% (2, ■) та 2 мол.% (3, ▲). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

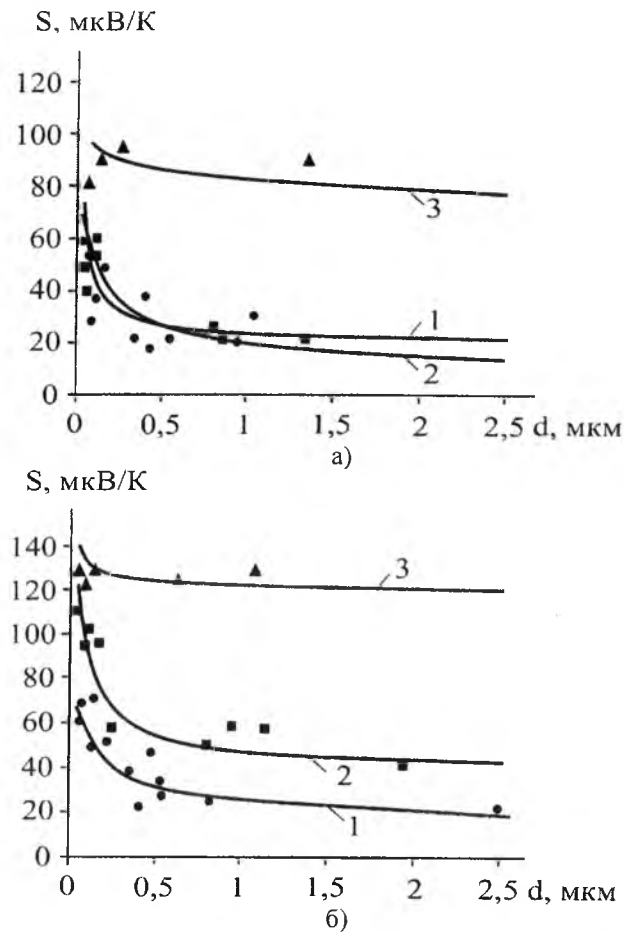


Рис. 3. Залежності коефіцієнта Зеебека S від товщини d плівок плівок SnTe:Bi на підкладках ситалу (а) та слюди (б) з вмістом Bi: чистий (1, ●), 0,3 мол.% (2, ■) та 2 мол.% (3, ▲). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Збільшення вмісту легуючої домішки зумовлює зростання коефіцієнта Зеебека (рис. 3.). Для товстих плівок ( $d > 500$  нм) він практично не залежить від товщини. Для тонких плівок коефіцієнт Зеебека в кілька разів більший і досягає значень 120 мкВ/К для

вмісту Bi 2 мол%. Параметри приповерхневого шару, оцінені згідно моделі Петріца, наведені в таблиці. Розраховані криві задовільно описують експериментально отримані результати (рис. 1 – 3) за визначених значень приповерхневих електричних параметрів  $d_s$ ,  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $\rho_s$ ,  $\mu_s$ ,  $S_s$  (табл.).

Видно, що концентрація дірок приповерхневого шару  $p_s$  для легованого SnTe більш ніж на порядок вища за об'ємну для всіх зразків незалежно від роду підкладки та ступеня легування. Це пов'язано з процесом адсорбції кисню вільною поверхнею конденсатів. Товщина приповерхневого шару дуже слабо залежить від роду підкладки, і є дещо більшою для плівок отриманих на ситалових підкладках, що можна пояснити їх меншою структурною досконалістю у порівнянні з зразками на слюді у яких завдяки впорядкованій структурі процес дифузії кисню вглиб плівки дещо повільніший.

Зі зростанням ступеня легування товщина приповерхневого шару зростає. Це може бути пояснено зміною структури плівок, наявністю більшої кількості границь зерен, що полегшує проникнення кисню в глиб плівки.

Зауважимо, що спостережуване зростання концентрації основних носіїв у приповерхневих шарах SnTe, тобто утворення  $p'$  областей і зумовлює їх високу питому провідність з однієї сторони, а з іншої зменшення рухливості у порівнянні із відповідними значеннями об'єму конденсату (табл.).

Для тонких плівок коефіцієнта Зеебека також є дещо вищим ніж для плівок товщиною більше 0,5 мкм (рис. 4.). Таким чином, високі значення провідності у поєднанні із значною величиною коефіцієнта Зеебека плівок SnTe:Bi дозволяють отримувати термоелектричний матеріал р-типу провідності який є перспективним для побудови пліткових мікромодулів термоелектричного перетворення енергії.

Таблиця

Значення параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для плівок SnTe:Bi, розраховані згідно двошарової моделі Петріца.

Вид підкладки	Ситал			Слюда		
	чистий	0,3 мол.%	2 мол.%	чистий	0,3 мол.%	2 мол.%
Вміст Bi						
Параметри						
$d_s$ , мкм	0,031	0,038	0,042	0,029	0,035	0,039
$\sigma_s$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	7000	6400	6800	7000	6500	1200
$\sigma_b$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	1250	3800	680	1070	2500	630
$R_s$ , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>	0,002	0,01	0,016	0,002	0,011	0,035
$R_b$ , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>	0,055	0,08	0,11	0,075	0,1	0,115
$\rho_s$ , см <sup>-3</sup>	$3,1 \cdot 10^{21}$	$6,2 \cdot 10^{20}$	$3,9 \cdot 10^{20}$	$3,1 \cdot 10^{21}$	$5,7 \cdot 10^{20}$	$1,8 \cdot 10^{20}$
$\rho_b$ , см <sup>-3</sup>	$1,1 \cdot 10^{20}$	$7,8 \cdot 10^{19}$	$5,7 \cdot 10^{19}$	$8,3 \cdot 10^{19}$	$6,2 \cdot 10^{19}$	$5,4 \cdot 10^{19}$
$\mu_s$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	14	64	108,8	14	71,5	42
$\mu_b$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	69	304	74,8	80	250	72,45
$S_s$ , мкВ/К	70	70	98	70	125	140
$S_b$ , мкВ/К	10	20	75	15	40	120

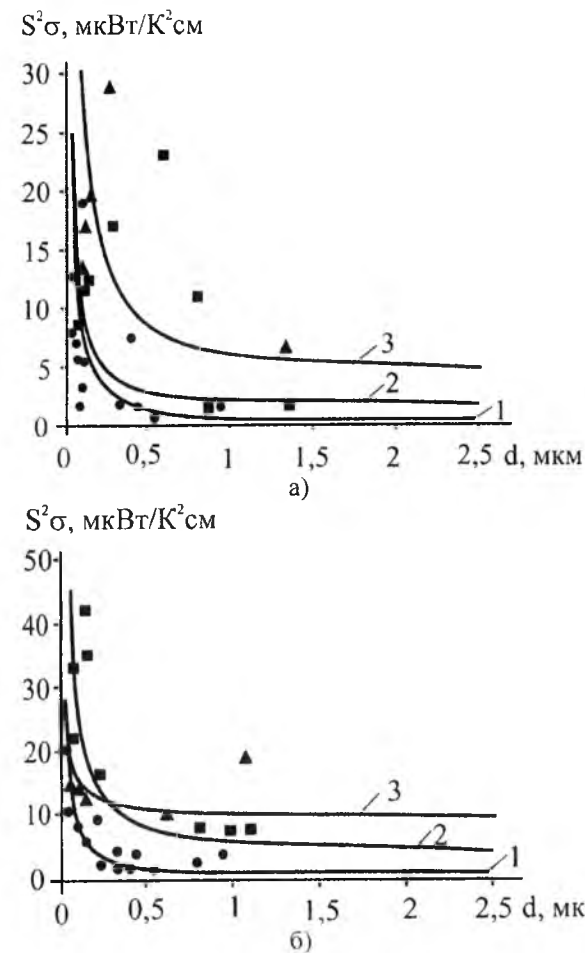


Рис. 4. Залежності термоелектричної потужності від товщини d плівок плівок SnTe:Bi на підкладках ситалу (а) та слюди (б) з вмістом Bi: чистий (1, ●), 0,3 мол.% (2, ■) та 2 мол.% (3, ▲). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

парофазних тонких плівок станом телуриду легованого вісмутом отриманих парофазними методами на підкладках ситалу та слюди.

2. З використанням моделі Петріца визначено термоелектричні параметри приповерхневого шару.

3. Показано, що тонкі плівки SnTe р-тип провідності мають покращені термоелектричні параметри у порівнянні із масивними зразками.

4. Легування бісмутом станом телуриду незважаючи на деяке зниження питомої провідності дозволяє покращити термоелектричну потужність завдяки зростанню коефіцієнта Зеебека.

Автори висловлюють вдячність доц. Криськову Цезарію Андрійовичу (Кам'янець-Подільського національного університету імені Івана Огієнка) за синтез досліджуваних матеріалів.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту, та ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689), та НАН України (державний реєстраційний номер 0110U006281).

This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace" (NATO SPS 984536).

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Дзундза Б.С.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;  
**Костюк О.Б.** – студентка фізико-технічного факультету;  
**Маковишин В.І.** – аспірант;  
**Арсенюк І.А.** – аспірант.

## Висновки

1. Досліджено термоелектричні властивості
- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужак. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [2] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская. Фізика і технологія тонких плінок. (Вища школа, Львів, 1988).
- [3] Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Я.С. Яворський. Фізика і хімія твердого тіла. 12, 346 (2011).
- [4] R.L. Petritz. Phys. Rev. (110), 1254 (1958).

D.M. Freik, B.S. Dzundza, A.B. Kostyuk, V.I. Makovyshyn, I.A. Arsenyuk

**Surface Layers and Thermoelectric Properties of Thin Films Based on Pure and Bismuth Doped SnTe**<sup>1</sup>*Yasyk Stefanyk PreCarpathian National University, 57, Shevchenko Str.,  
Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua*<sup>2</sup>*Kamyanets-Podilsky Nationality University, Ogienko Str. 61, Kamyanets-Podilskiy, 32300, Ukraine, E-mail: fizka@ua.fm*

Investigated the thermoelectric properties of the thin films based on pure and bismuth doped tin telluride, obtained by vapor condensation in the high vacuum on ceramics and mica substrate. Based on a Petritz two-layer model defined electrical parameters of surface layers. The obtain results are interpreted by oxygen adsorption on the surface and its diffusion inside of the condensate.

**Keywords:** thin film, tin telluride, surface, thermoelectric properties.

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428

В.А. Ромака<sup>1,2</sup>, П. Рогль<sup>3</sup>, Ю.В. Стадник<sup>4</sup>, Л.П. Ромака<sup>4</sup>,  
Д. Качаровський<sup>5</sup>, Р.О. Корж<sup>2</sup>, В.Я. Крайовський<sup>2</sup>, О.І. Лах<sup>6</sup>**Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик твердого розчину HfNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>Sn**<sup>1</sup>*Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України,  
вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна, e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;*<sup>2</sup>*Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;  
<sup>3</sup>Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Верінгерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія,  
e-mail: peter.franz.rogl@univie.ac.at;*<sup>4</sup>*Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,  
e-mail: stadnyk yuriya@franko.lviv.ua;*<sup>5</sup>*Інститут низьких температур і структурних досліджень Польської Академії наук, Р.О. Бокс 1410, 50-950,  
Вроцлав, Польща, e-mail: D.Kaszorowski@int.pan.wroc.pl;*<sup>6</sup>*АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І. Лаха, вул. Наукова, 3, Львів, 79060, Україна, e-mail: thermo2007@ukr.net.*

Досліджено особливості кристалічної та електронної структур, кінетичні та енергетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину HfNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>Sn у діапазонах: T = 80–400 К, N<sub>A</sub><sup>Ru</sup> ≈ 9,5·10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> (x = 0,005) – 5,7·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup> (x = 0,03). Встановлено природу механізму одночасного генерування структурних дефектів донорної та акцепторної природи, що призводить до зміни ширини забороненої зони, ступеню компенсації напівпровідника і визначає його властивості.

**Ключові слова:** напівпровідник, електропровідність, електронна структура.*Стаття постуила до редакції 23.10.2013; прийнята до друку 15.03.2014.***Вступ**

Запропонована робота продовжує дослідження механізмів провідності n-HfNiSn [1-3] як при різних способах легування, так і типу домішок, а оптимізація параметрів напівпровідника шляхом сильного легування [4] призводить до високих значень термоелектричної добротності [5]. У [1-3] встановлено, що кристалічна структура HfNiSn є неупорядкованою: позиція 4a атомів Hf (5d<sup>2</sup>6s<sup>2</sup>) до ~ 1% зайнята атомами Ni (3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>), що генерує у кристали донори, пояснюючи механізм «априорного легування» напівпровідника донорами. Формула сполуки з урахуванням утворених дефектів набуде вигляду: (Hf<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>)NiSn, y ≤ 0,01. Уведення у HfNiSn атомів Co (3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>) та Rh (4d<sup>8</sup>5s<sup>1</sup>) [2, 3] шляхом заміщення Ni (4c) призводило до появи акцепторів, а введення атомів Sb (4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>3</sup>) у позицію 4b шляхом заміщення Sn (4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>) – донорів. Легування n-HfNiSn переліченими домішками змінювало електронну структуру напівпровідника, зокрема, ширину забороненої зони ε<sub>g</sub>, положення рівня

Фермі ε<sub>F</sub> тощо.

У даній роботі досліджено процеси легування n-HfNiSn атомами Ru, зокрема, умови та механізми входження атомів Ru у матрицю напівпровідника як із залученням рентгенівських методів аналізу [6], так і розрахунків електронної структури методом Корінги-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [7]. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термо-ЕРС (α) у діапазонах: T = 80–400 К, N<sub>A</sub><sup>Ru</sup> ≈ 9,5·10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> (x = 0,005) – 5,7·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup> (x = 0,03). Методики досліджень наведено в [1].

**I. Дослідження кристалічної та електронної структур HfNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>Sn**

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що зразки HfNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>Sn, x = 0; 0,03, є однофазними, дифрактограми індексуються у



структурному типі MgAgAs. У зразках з більшим вмістом Ru ( $x > 0,03$ ) наявні сліди інших фаз, вказуючи на обмежену розчинність Ru. Атоми Ru ( $4d^7 5s^1$ ), заміщаючи у позиції 4c атоми Ni, генерують у кристалі дефекти акцепторної природи. У такому разі формула сполуки набере вид:  $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ ,  $y \leq 0,01$ ,  $x = 0 \div 0,03$ , де  $y$  – частка атомів Ni у позиції 4a атомів Hf [1];  $x$  – частка атомів Ru у позиції 4c атомів Ni. Враховуючи, що елементарна комірка HfNiSn деформована через зайняття  $\sim 1\%$  позиції атомів Hf атомами Ni, то процес витіснення атомів Ni ( $r_{\text{Ni}} = 0,124$  нм) з позиції 4a і зайняття її атомами Hf ( $r_{\text{Hf}} = 0,158$  нм) приведе до збільшення значень  $a(x)$  (рис. 1). Якщо на цей процес накласти ще і заміщення атомів Ni також більшими атомами Ru ( $r_{\text{Ru}} = 0,132$  нм), то на ділянці концентрацій  $0 < x \leq 0,01$  нахил залежності  $a(x)$  буде доволі крутим, бо його визначають згадані два фактори.

Після витіснення атомів Ni з позиції 4a (при  $x \approx 0,01$ ), швидкість зміни  $a(x)$  (кут нахилу) зменшується і визначається лише різницею атомних радіусів Ni та Ru. Цей процес проявляється на ділянці  $0,01 < x \leq 0,02$  залежності  $a(x)$  (рис. 1). На ділянці концентрацій Ru,  $0,02 \leq x \leq 0,03$ , значення  $a(x)$  зменшуються, що було неочікуваним, бо не вписувалося у логіку прийнятого механізму входження атомів домішки у структуру сполуки HfNiSn [2, 3].

Уточнення кристалічної структури  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  методом порошку показало, що фактор невідповідності  $R_{\text{B}}^*$  моделі структури експериментальним результатам не перевищує 4%. У той же час, через незначну кількість атомів Ru в структурі HfNiSn (з точки зору рентгенівського методу [6]) нам не вдалося однозначно визначити модель просторового розташування атомів в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ . Річ у тім, що значення  $R_{\text{B}}^*$  фактору для упорядкованого варіанту структури були незначно меншими від значень  $R_{\text{B}}^*$  для неупорядкованого

варіанту.

Таким чином, рентгенівський метод дослідження кристалічної структури  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  не дозволив несуперечливо пояснити динаміку просторового розташування атомів у матриці напівпровідника. Однозначно лише встановлено, що при легуванні  $n$ -HfNiSn атомами Ru у кристалі одночасно відбувається зменшення та ліквідація структурних дефектів донорної природи у результаті витіснення  $\sim 1\%$  атомів Ni з позиції Hf (4a) та генерація акцепторів у результаті заміщення атомів Ni (4c) атомами Ru. Однак не ідентифіковані процеси, що спричинили зменшення значень  $a(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  на ділянці  $0,02 \leq x \leq 0,03$ , адже саме вони, як ми покажемо нижче, визначають властивості напівпровідника.

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\epsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  та кінетичних характеристик  $n$ -HfNiSn, легованого Ru, здійснено розрахунок розподілу електронної густини (DOS) для упорядкованого варіанту структури (рис. 1,б) з урахуванням двох відомих механізмів одночасної зміни числа дефектів у кристалі: зменшення та ліквідація донорів при витісненні  $\sim 1\%$  атомів Ni з позиції Hf та утворення акцепторів при заміщенні Ni (4c) атомами Ru. Розрахунки підтвердили висновок структурних досліджень стосовно механізму зміни ступеню компенсації напівпровідника  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ . Цей результат проявляється у поведінці рівня Фермі  $\epsilon_F$ , який при найменших концентраціях домішки Ru дрейфує від краю зони провідності у напрямі валентної зони, яку згодом перетне. Такий процес буде супроводжуватися зміною типу основних носіїв струму напівпровідника – від електронів в  $n$ -HfNiSn до дірок в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ ,  $x \geq 0,01$ .

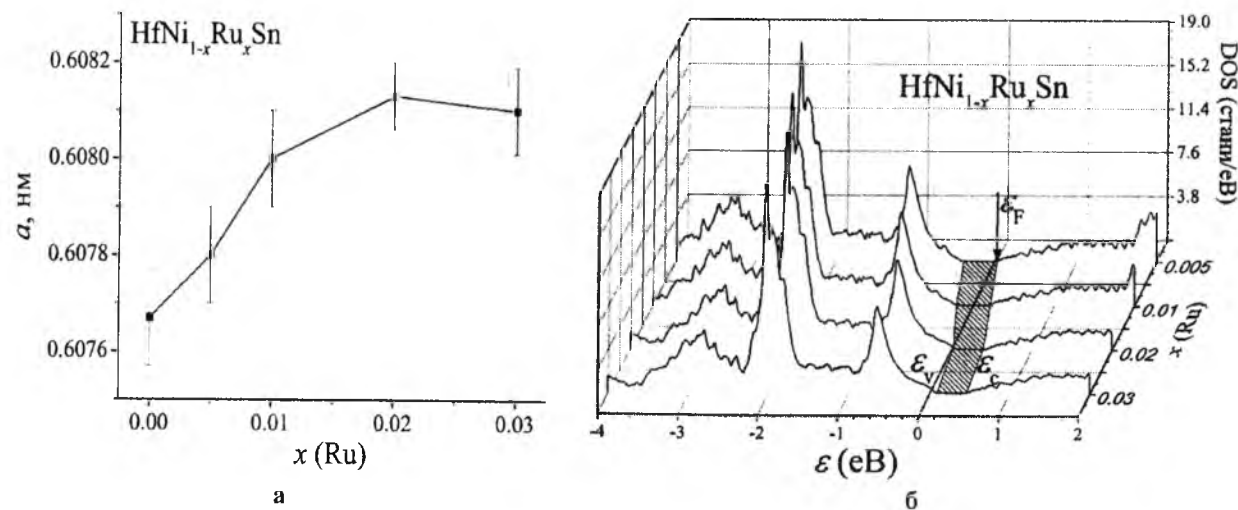


Рис. 1. Зміна значень періоду кристалічної ґратки  $a(x)$  (а) та розподіл електронної густини DOS (б)  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .

## II. Дослідження кінетичних характеристик $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$

Температурні залежності питомого електроопору  $\ln \rho(1/T)$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$  для зразків  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0 \div 0,03$ , показано на рис. 2, на яких присутні високо- та низькотемпературні активаційні ділянками, що є типовим для сильнолегованих та компенсованих напівпровідників (СЛКН) [8]. Із активаційних ділянок  $\ln \rho(1/T)$  обчислено значення енергій активації з рівня Фермі  $\epsilon_F$  на рівень протікання зони провідності  $\epsilon_1^D$   $\epsilon_1^D$  та стрибки електронів  $\epsilon_3^D$  по станах з енергіями, близькими до  $\epsilon_F$ , а з ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  значення енергій активації  $\epsilon_1^a$  та  $\epsilon_3^a$ , що дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації [9].

Легування  $n$ -HfNiSn найменшими концентраціями Ru стрімко збільшує значення питомого опору, наприклад, при 80 К, від  $\rho(x=0) = 107,1$  мкОм·м до  $\rho(x=0,005) = 8775,8$  мкОм·м та  $\rho(x=0,01) = 9970,1$  мкОм·м (рис. 3а). Така поведінка

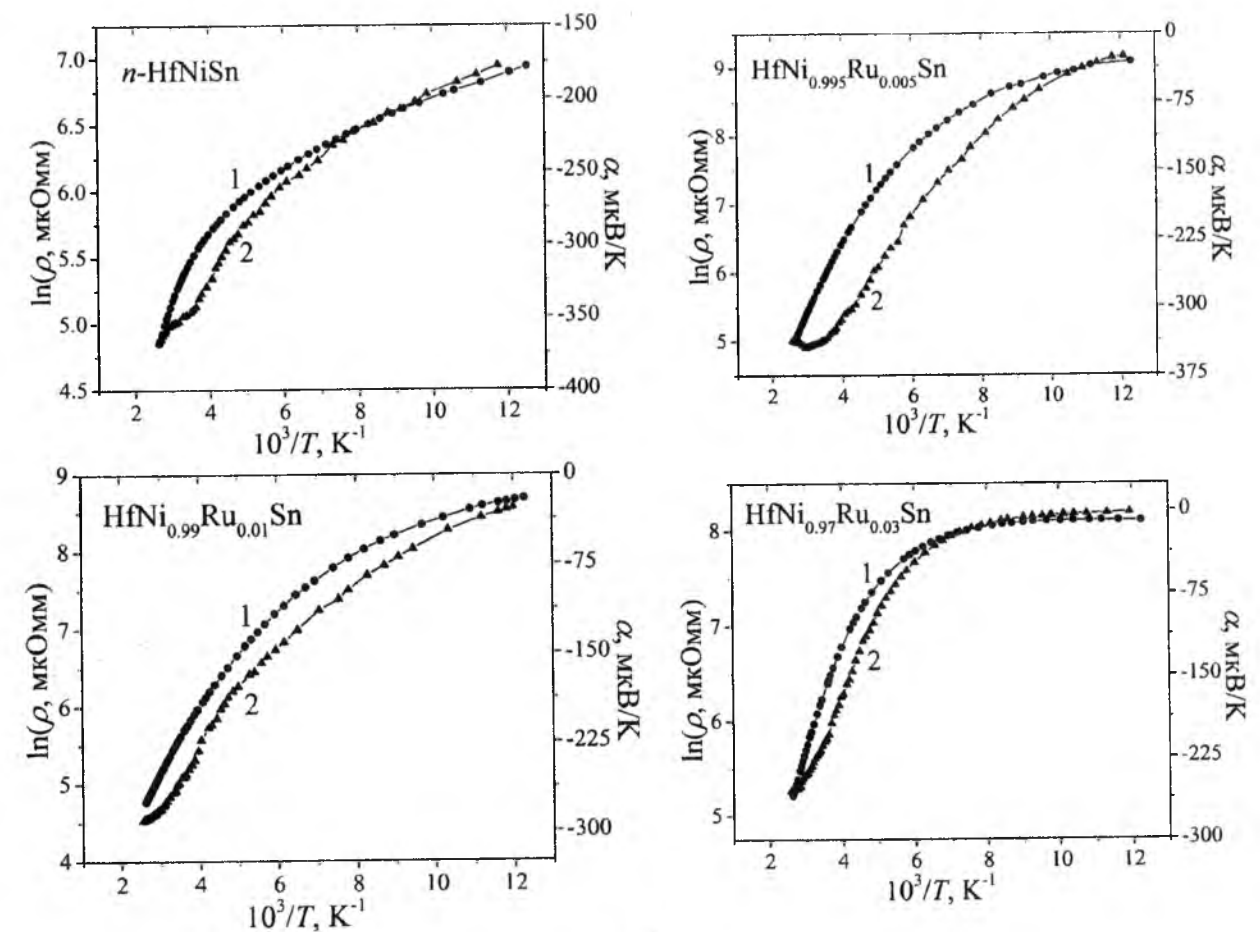


Рис. 2. Температурні залежності питомого опору  $\rho$  (1) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  (2)  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .

$\rho(x)$  засвідчує, що у кристалі утворилися акцептори, які зменшують концентрацію вільних електронів шляхом їх виморожування на домішковий акцепторний рівень (зону). Даний результат було передбачено розрахунками DOS  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  (рис. 1,б).

Прозорою з фізичної точки зору та прийнятих моделей просторового розташування атомів і електронної структури  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  видавалася поведінка залежності  $\rho(x)$  і при більших концентраціях домішки Ru,  $x > 0,01$ . Ми вважали, що при збільшенні концентрації акцепторів рівень Фермі підійде до стелі валентної зони, що спричинить зростання концентрації вільних дірок, які будуть за цих умов основними носіями електричного струму, а значення опору почне зменшуватися. Однак, знак коефіцієнта термо-ерс  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  в усьому діапазоні концентрацій та температур залишався від'ємним (рис. 2). Отже, при концентраціях Ru,  $x > 0,01$ , ми і надалі спостерігаємо активацію електронів з рівня Фермі  $\epsilon_F$  на рівень протікання зони провідності. Постає запитання: що ж тоді призвело до зменшення значень  $\rho(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  при  $x > 0,01$ ?

Така поведінка  $\rho(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  при  $x > 0,01$  є можливою лише за умови генерування у кристалі донорів. А тому можемо припустити, що легування  $n$ -HfNiSn атомами Ru спричиняє одночасне

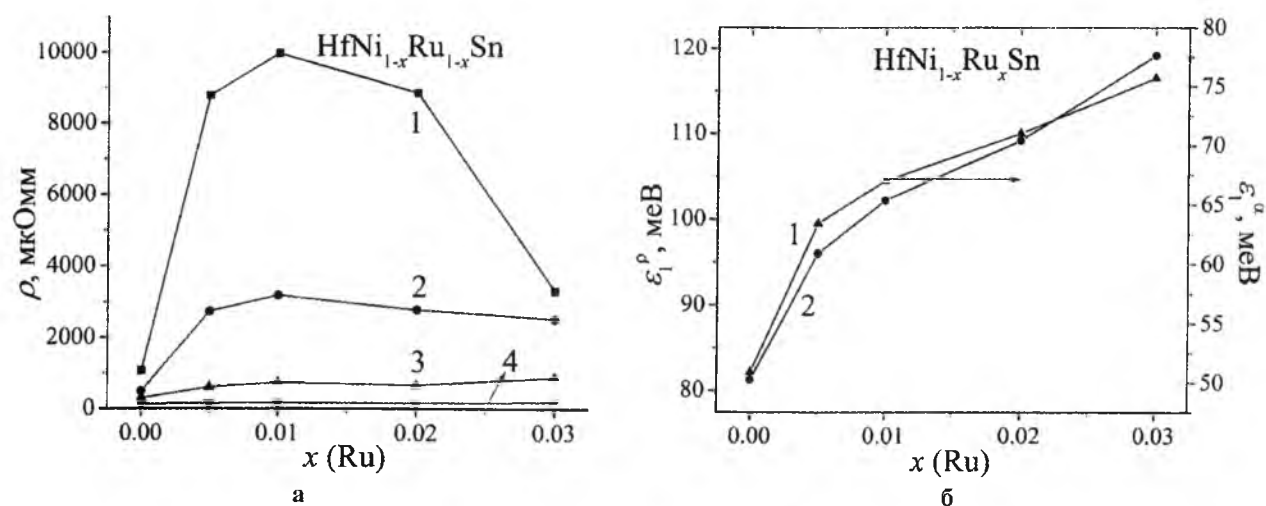


Рис. 3. Зміна значень питомого опору  $\rho$  при різних температурах: 1 –  $T = 80$  К; 2 –  $T = 160$  К; 3 –  $T = 250$  К; 4 –  $T = 380$  К (а) та енергій активації  $\epsilon_1^\alpha$  (1),  $\epsilon_1^p$  (2) (б)  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .

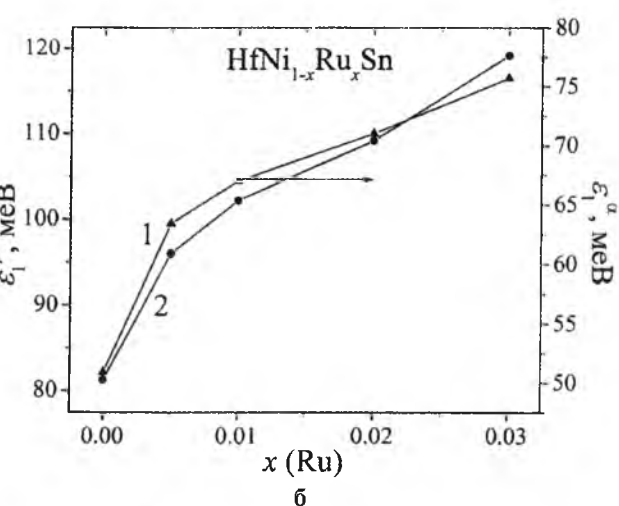
генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи за невстановленим механізмом, що змінює електронну структуру напівпровідника, зокрема, ширину забороненої зони, густину станів на рівні Фермі тощо.

Свідченням того, що легування *n*-HfNiSn атомами Ru генерує у кристалі акцептори є характер дрейфу рівня Фермі  $\epsilon_F$  (рис. 3,б). Так, введення у напівпровідник найменших концентрацій домішки приводить до відходу рівня Фермі від рівня протікання зони провідності на величину  $\epsilon_1^p(x = 0,005) = 96,1$  меВ, а при  $x = 0,03$  рівень Фермі відійде на відстань  $\epsilon_1^p(x = 0,03) = 119,2$  меВ. Враховуючи, що ширина забороненої зони *n*-HfNiSn  $\epsilon_g = 287,7$  меВ, то зрозуміло, що рівень Фермі  $\epsilon_F$  ще не перетне середину забороненої зони. З іншого боку, така поведінка  $\epsilon_F$  при значних концентраціях

акцепторів ( $N_A^{\text{Ru}} \approx 5,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,03$ )), можлива лише за наявності механізму генерування донорів у кристалі. Те, що рівень Фермі повільно, але рухається у напрямі валентної зони (рис. 3,б), свідчить, що в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  швидкість генерування акцепторів є більшою, ніж донорів.

Привертаємо увагу на ще одну особливість залежності  $\epsilon_1^p(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ . На ділянці  $x = 0 \div 0,005$  швидкість дрейфу рівня Фермі  $\epsilon_F$  становить:  $\Delta \epsilon_F / \Delta x_{\text{Ru}} \approx 29,8$  меВ/%(Ru). У той же час, залежність  $\epsilon_1^p(x)$  на ділянці  $x > 0,005$  змінює нахил, а швидкість руху  $\epsilon_F$  зменшується більше, ніж у три рази і становить:  $\Delta \epsilon_F / \Delta x_{\text{Ru}} \approx 9,3$  меВ/%(Ru).

Причиною того, що залежність  $\epsilon_1^p(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  змінює нахил при  $x > 0,005$  є прояв механізму



зменшення та ліквідації донорів на ділянці  $x = 0 \div 0,005$  через витіснення Ni з позиції 4a атомів Hf.

Доказом того, що у  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  одночасно зростає концентрація акцепторів та донорів, тобто зростає ступінь компенсації, слугує характер зміни значень енергій активації  $\epsilon_1^\alpha$  та  $\epsilon_3^\alpha$  (рис. 3,б). Можемо стверджувати, що при легуванні *n*-HfNiSn домішкою Ru зростає ступінь компенсації, на що вказує ріст амплітуди модуляції великомасштабної флуктуації від значень  $\epsilon_1^\alpha(x = 0) = 50,9$  меВ до  $\epsilon_1^\alpha(x = 0,03) = 75,7$  меВ (рис. 3,б). Одночасно відбувається зменшення енергії активації стрибкової провідності  $\epsilon_3^p$  (від  $\epsilon_3^p(x = 0) = 8,7$  меВ до  $\epsilon_3^p(x = 0,03) = 0,7$  меВ) та глибини потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації  $\epsilon_3^\alpha$  (від  $\epsilon_3^\alpha(x = 0) = 9,4$  меВ до  $\epsilon_3^\alpha(x = 0,03) = 1,1$  меВ).

Таким чином, неможливо пояснити поведінку кінетичних та енергетичних характеристик *n*-HfNiSn, легованого Ru, на основі раніше встановлених механізмів зміни ступеню компенсації напівпровідника [1-3]. Окрім того, результати розрахунку DOS (рис. 1,б) не є адекватними експериментальним результатам. А це означає, що підходи стосовно просторового розташування атомів у реальному кристалі, покладені в основу розрахунків, не відображають реального стану у кристалі. Нижче, застосовуючи метод оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронної структури та фізичних властивостей напівпровідника [4], буде запропоновано механізм одночасного генерування у кристалі  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  акцепторів та донорів, що дозволяє пояснити отримані результати.

### III. Уточнення кристалічної та електронної структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$

Оскільки нам до кінця не зрозумілий механізм утворення структурних дефектів у  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ , вирішимо зворотну задачу. Відомо, що для розрахунку енергії електрона у першій зоні Бріллюена необхідно знати розташування атомів в елементарній комірці. З іншого боку, найменші структурні зміни змінюють локальну симетрію та DOS. А тому адекватність результатів розрахунку DOS результатам експерименту передбачає, що модель структури відображає просторове розташування атомів у кристалі. Отже, результати розрахунку DOS у співставленні з фізичними властивостями дають можливість отримати інформацію про структуру кристалу, яка недоступна при використанні рентгенівських методів дослідження.

Використовуючи прив'язку до числових значень енергії активації  $\epsilon_1^p$  з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  шукали ступінь компенсації, яка забезпечить експериментально встановлену швидкість руху рівня Фермі:  $\Delta \epsilon_F / \Delta x_{\text{Ru}} \approx 9,3$  меВ/%(Ru). Розрахунки DOS проведені для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості кристалографічної позиції власними або чужими атомами. Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів, який передбачає появу вакансій у позиції атомів Sn (4b). У цьому випадку формула сполуки зміниться:  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{1-z}$ , а кристалічна структура залишиться упорядкованою, однак деформованою. Враховуючи, що атоми Sn є найбільшими у  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{1-z}$  ( $r_{\text{Sn}} = 0,162$  нм), то поява вакансій у позиції 4b спричинить деформування комірки і зменшення значень  $a(x)$  на ділянці концентрацій  $0,02 \leq x \leq 0,03$  (рис. 1,а). Подальше збільшення числа атомів Ru в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{1-z}$  і, як результат, збільшення числа вакансій у позиції 4b, порушить стійкість структури через сильну деформацію, що пояснює обмежену розчинність Ru.

Розрахувавши, яким чином фундаментальні параметри напівпровідника – ширина забороненої зони та положення рівня Фермі залежать від концентрації атомів Ni у позиції Hf (4a) та числа вакансій у позиції Sn (4b), ми порівняли отримані результати з результатами експерименту і отримали залежність, яка відображає динаміку зміни донорів у  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  і пояснює просторове розташування атомів у  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  (рис. 4). На основі отриманих знань про механізм генерування дефектів у  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ , які визначають його електронну структуру, проведено розрахунок DOS (рис. 5). Запропонована модель електронної структури  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  адекватно відображає існуючу в напівпровіднику ступінь компенсації. З рис. 5 випливає, що рівень Фермі повільно дрейфує у напрямі валентної зони,

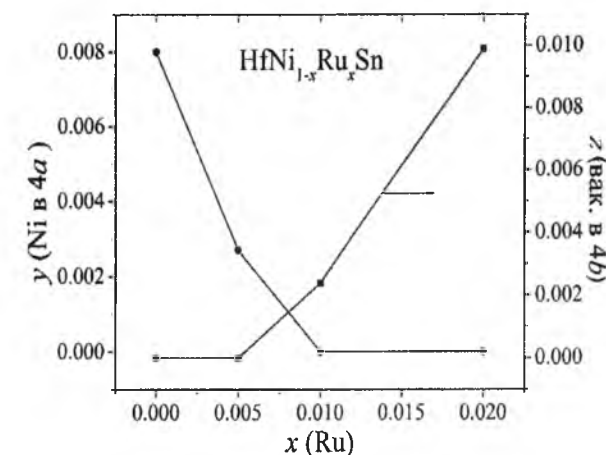


Рис. 4. Зміна концентрацій атомів Ni у позиції Hf (4a) та вакансій у позиції Sn (4b)  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .

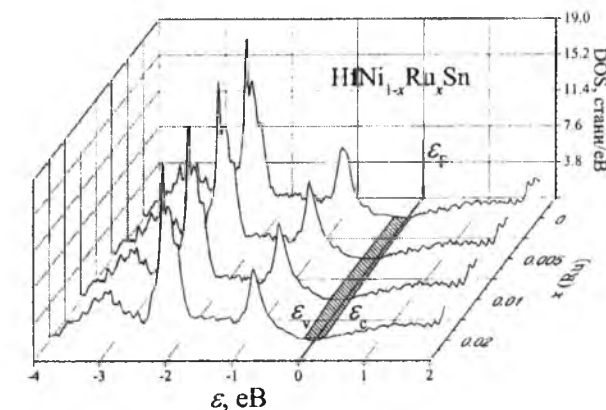


Рис. 5. Уточнений розрахунок розподілу електронної густини DOS  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .

що викликано одночасним генеруванням акцепторів та донорів, причому, як видно з рис. 4, швидкість генерування донорів у 2 рази менша, ніж акцепторів.

Таким чином, результатом комплексного дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик *n*-HfNiSn, легованого Ru, є встановлення механізму генерування структурних дефектів, що приводить до зміни ширини забороненої зони та ступеню компенсації напівпровідника, суть якого в одночасному зменшенні та ліквідації дефектів донорної природи у результаті витіснення  $\sim 1\%$  атомів Ni з позиції Hf (4a), генерування дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів Ni у позиції 4c атомами Ru та генерування дефектів донорної природи у вигляді вакансій у позиції Sn (4b).

Робота виконана у рамках гранту НАН України, № 106U000594.

**Ромака В.А.** - д.т.н., професор Національного університету "Львівська політехніка", с.н.с. Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригана НАН України;  
**Rogl Peter** - доктор фізики, професор, директор Інституту фізичної хімії Віденського університету;  
**Качаровський Диріж** - доктор фізики, професор, директор Інституту низьких температур та структурних досліджень ІАН;

**Стадник Ю.В.** - к.х.н., провідний науковий співробітник;  
**Ромака Л.П.** - к.х.н., провідний науковий співробітник;  
**Корж Р.О.** - к.т.н., доцент, керуючий справами Національного університету "Львівська політехніка";  
**Крайовський В.Я.** - проректор Національного університету "Львівська політехніка";  
**Лак О.І.** - заступник директора-головний інженер АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І. Лаха.

УДК 546.561'571'682'87'763+541.123

ISSN 1729-4428

І.П. Пріц<sup>1</sup>, М.В. Поторій<sup>2</sup>, П.М. Милян<sup>1</sup>, С.Ф. Мотря<sup>1</sup>, В.М. Дзямко<sup>2</sup>

## Характер утворення сполук типу $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$ та методи вирощування їх монокристалів, де $Me^I - Cu, Ag;$ $Me^{III} - In, Bi, Cr$

<sup>1</sup>НДІ фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ "Ужгородський національний університет", 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46, тел.: (03122) 3-41-57, e-mail: [pet-milvan@yandex.ru](mailto:pet-milvan@yandex.ru);  
<sup>2</sup>ДВНЗ "Ужгородський національний університет", 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

Методами рентгенівського фазового та диференціального термічного аналізів досліджено фізико-хімічну взаємодію в системах  $Me^I Me^{III} S_2 (Se_2) - P_2 S_4 (Se_4)$ . За характером утворення тетраїчних сполук типу  $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$  розроблені технологічні умови вирощування їх монокристалів.

**Ключові слова:** фазова діаграма, рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, монокристали.

Стаття поступила до редакції 12.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

- [1] В.А. Ромака, Р. Rogl, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, Е.К. Нілі, В.Я. Крайовський, А.М. Горынь, ФТП 46(9), 1130 (2012).
- [2] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky, Intermetallics 35(1), 45 (2013).
- [3] В.А. Ромака, Р. Rogl, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, Е.К. Нілі, В.Я. Крайовський, А.М. Горынь, ФТП 47(9), 1157 (2013).
- [4] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники; властивості та застосування (Львів, Львівська політехніка, 2011).
- [5] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства (Киев, Наукова думка, 1979).
- [6] V.K. Pecharsky and P.U. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials (New York, Springer, 2005).
- [7] M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, Phys. Rev. B. 52, 188 (1995).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников (Москва, Наука, 1979).
- [9] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, D. Fruchart, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурин, А.М. Горынь, ФТП 41(9), 1059 (2007).

V.A. Romaka<sup>1,2</sup>, P. Rogl<sup>3</sup>, Yu.V. Stadnyk<sup>4</sup>, L.P. Romaka<sup>6</sup>,  
D. Kaczorowski<sup>5</sup>, R.O. Korzh<sup>2</sup>, V.Ya. Krayovskyy<sup>2</sup>, O.I. Lakh<sup>4</sup>

### Features of the Structural, Energetic and Kinetic Properties $HfNi_{1-x}Ru_xSn$ Solid Solution

<sup>1</sup>Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, NAS of Ukraine, Naukova str., 3-b, Lviv, 79060, Ukraine;

<sup>2</sup>National University "Lvivska Politechnika", Bandera str., 12, Lviv, 79013, Ukraine;

<sup>3</sup>Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Währingerstrasse, 42, Wien, A-1090, Austria;

<sup>4</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 6, Lviv, 79005, Ukraine;

<sup>5</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950, Wrocław, Poland.

<sup>6</sup>V.I. Lakh NVO "Termoprylad", Naukova Str., 3, Lviv, 79060, Ukraine.

The crystal and electronic structure, energy and kinetic properties of semiconducting  $HfNi_{1-x}Ru_xSn$  solid solution in the ranges:  $T = 80-400$  K,  $N_A^{Ru} \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.005$ )  $\div$   $5.7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.03$ ), was investigated. The nature of the mechanism of generation of structural defects, leading to a change in the band gap and the degree of compensation of the semiconductor and agreement with experimental data.

**Keywords:** semiconductor, conduction, electronic structures.

### Вступ

Сполуки типу  $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$  є ізоелектронними аналогами відомого сегнетоелектрика  $Sn_2 P_2 S_6$ , що вже рекомендований до практичного впровадження. Дані сполуки можна розглядати як фази, що одержуються шляхом заміщення  $2Sn^{2+}$  на  $(Me^I + Me^{III})$ . Для сполук  $CuInP_2 S_6 (Se_6)$  уже виявлені сегнетоелектричні переходи [1, 2]. Сполука  $CuInP_2 S_6$  є прикладом колінеарних двопідграткових сегнетоелектричних сполук, в яких реалізується фазовий перехід типу "порядок-безпорядок" при  $T_c = 315$  K. При кімнатній температурі  $CuInP_2 S_6$  володіє нецентросиметричною просторовою групою  $Cc$ , вище температури фазового переходу вона переходить в центросиметричну просторову групу  $C2/c$ . В обох випадках елементарна комірка містить по чотири формульні одиниці ( $Z = 4$ ). Для сполуки  $CuInP_2 Se_6$  при кімнатній температурі реалізується примітивна тригональна комірка, просторова група  $P-31c$ , при низьких температурах – у сегнетоелектричній фазі  $P31c$ . Елементарна комірка в обох випадках містить дві формульні одиниці ( $Z = 2$ ).

У зв'язку з цим, в останні роки до сполук типу  $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$  спостерігається підвищений науковий інтерес.

Теоретичною основою для розробки технологічних умов синтезу та вирощування монокристалів є вивчення фізико-хімічної взаємодії у відповідних системах. Для вибору квазібінарних перерізів, на яких утворюються сполуки, була

проведена експериментальна триангуляція квазіпотрійних систем типу  $Me_2 S (Se) - Me_2^{III} S_3 (Se_3) - P_2 S_4 (Se_4)$ . В результаті було встановлено, що частково квазібінарним перерізом у всіх досліджуваних системах є  $Me^I Me^{III} S_2 (Se_2) - P_2 S_4 (Se_4)$ , а для срібловмісних сполук і перерізи  $Ag_4 P_2 X_6 - Me_4^{III} (P_2 X_6)_3$ , де  $X - S, Se$ .

В даній статті приведені результати по дослідженню фізико-хімічної взаємодії в наступних квазіподвійних системах:  $CuInS_2 (Se_2) - P_2 S_4 (Se_4)$ ,  $AgInS_2 (Se_2) - P_2 S_4 (Se_4)$ ,  $CuBiSe_2 - P_2 Se_4$  та  $CuCrS_2 - P_2 S_4$ .

За характером утворення тетраїчних сполук типу  $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$  розроблені технологічні умови вирощування їх монокристалів.

### I. Експериментальна частина

Одержання сплавів досліджуваних систем проводили одноступінчастим методом синтезу, де в ролі вихідних компонентів використовували тернарні сполуки  $Me^I Me^{III} S_2 (Se_2)$  з додаванням до них розрахованих стехіометричних кількостей червоного фосфору, сірки або селену у вакуумованих кварцових ампулах. З метою уникнення сублімації легких компонентів, що утворюються під час синтезу, верхній кінець ампули підтримували при температурі на 40 - 50 K вище зони синтезу. Такий же температурний градієнт зберігався і при охолодженні продуктів реакції. Максимальна температура нагріву

сплавів із сіркою була на 100 К вище, ніж селеновмісних компонентів. З метою гомогенізації одержаних сплавів проводили довготривалий відпал (~2-ох тижнів) при температурах в залежності від складу сплавів 670 К або 770 К. Одержані зразки у всіх системах були досліджені методами диференціально-термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів.

Процес вирощування методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) здійснювали у вакуумованих кварцових ампулах довжиною 120-160 мм, діаметром 22 - 25 мм. В якості транспортуючого реагенту використовували вільний йод або CuI концентрацією 4 – 5 мг/см<sup>3</sup> внутрішнього об'єму ампули. Вирощування монокристалів проводили у декілька стадій. Перша стадія полягала в очистці "холодної" зони (зони кристалізації) ростових ампул. Процес здійснювали шляхом створення зворотнього градієнту протягом доби (~ 850 К в зоні кристалізації та 670 К в зоні шихти). На другій стадії здійснювали процес селективного утворення на стінках ампули в зоні кристалізації невеликої кількості монокристалічних зародків. Створення оптимальних пересичень у ростових ампулах досягали за рахунок зміни температур у зоні випаровування та в зоні кристалізації, величини температурного градієнту, довжини та діаметру ампули, концентрації та типу носія. У всіх випадках транспорт направлений від більш "гарячої" до більш "холодної" зони, що свідчить про ендотермічний характер газотранспортних реакцій. Механізм перебігу таких реакцій можна представити схемою:



де Me<sup>I</sup> – Cu, Ag; Me<sup>III</sup> – In, Cr; X – S, Se.

Запис молекул у лапках слід розуміти лише як

формальний, оскільки дійсний склад їх невідомий).

Завершальна стадія процесу вирощування монокристалів методом ХТР полягає у відгонці залишків сублімованої фази із зони кристалізації. Вона здійснюється шляхом повільного пониження температури "гарячої зони" з швидкістю ~ 20 К/год до температури на ~ 80 – 100 К нижчої, ніж у зоні кристалізації, з витримкою при таких умовах протягом години.

Крім одержання монокристалів сполук Me<sup>I</sup>Me<sup>III</sup>P<sub>2</sub>X<sub>6</sub> методом хімічних транспортних реакцій розроблені оптимальні технологічні умови для одержання цих сполук методом направленої кристалізації з розплаву. Ростова піч складалась з двох незалежних зон, що дозволяє змінювати температурний градієнт в необхідних межах і проводити відпал зразків у оптимальних температурних умовах. Контроль і регулювання температури здійснювали за допомогою високоточного регулятора РИФ-101 з точністю до 0,1 К. Для переміщення фронту кристалізації використовували спеціальний підйомний механізм, який дозволяє змінювати швидкість руху ампули в широкому інтервалі.

Синтез сполук здійснювали безпосередньо у ростових ампулах. Ампула мала конусоподібний "носик" довжиною 15 – 20 мм, діаметром до 3 мм, необхідний для формування монокристалічної затравки на початковій стадії процесу. Ампула припаювалась до кварцового штоку і виставлялась по центру попередньо проградуированої печі. Шток закріплювали до спеціального тримача. "Носик" ампули встановлювали на рівні зони кристалізації. Шихту в ампулі нагрівали до повного розплавлення (перегрів становив 50 К вище точки плавлення сполуки). Потім включали механізм переміщення ампули вниз і в конусоподібній частині проводили "зародження"

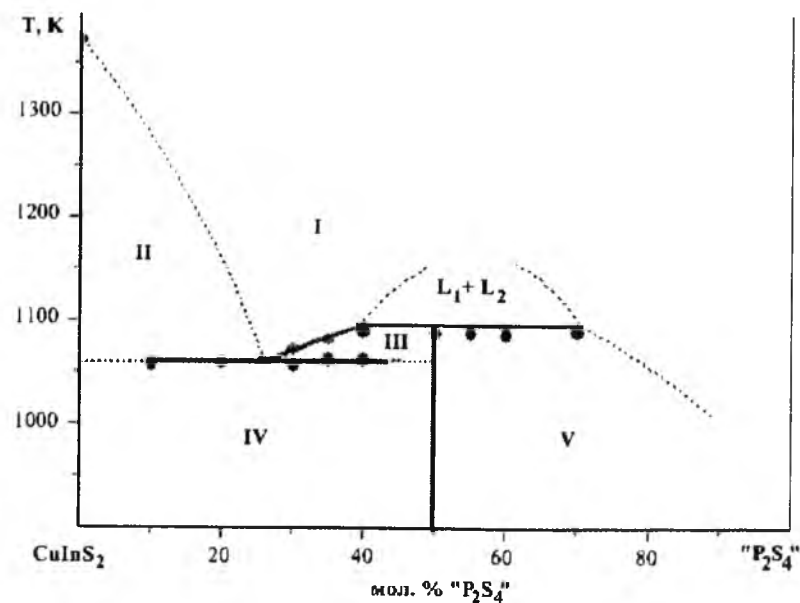


Рис. 1. Діаграма стану системи CuInS<sub>2</sub>-“P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>”:  
I - L; II - L+CuInS<sub>2</sub>; III - L+CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>; IV - CuInS<sub>2</sub>+CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>; V - CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>+“P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>”.

монокристалічної затравки. Далі проводилась 2-3 добова рекристалізація затравки. Потім включали механізм переміщення ампули та розпочинали цикл вирощування монокристалу.

## II. Результати та їх обговорення

Сполука CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> утворюється в системі CuInS<sub>2</sub>-“P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>” в результаті синтетичної реакції між двома рідинами L<sub>1</sub> (~ 40 мол. % “P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>”) та L<sub>2</sub> (~ 70 мол. % “P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>”) при температурі 1088 ± 5 К [3, 4] (рис. 1).

Евтектика між CuInS<sub>2</sub> та CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> відповідає координаті ~ 25 мол. % “P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>” та плавиться при температурі 1058 ± 5 К.

В системі CuInSe<sub>2</sub>-“P<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>” при 50 мол. % співвідношення вихідних компонентів утворюється сполука CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> [3, 5] (рис. 2).

Встановлено, що сполука CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> плавиться конгруентно при температурі 923 ± 5 К. Лінія ліквідусу на діаграмі досить полого, що свідчить про дисоціацію сполуки при плавленні. Евтектична горизонталь з боку CuInSe<sub>2</sub> відповідає температурі 885 ± 5 К, а склад евтектики ~ 8 мол. % “P<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>”. При

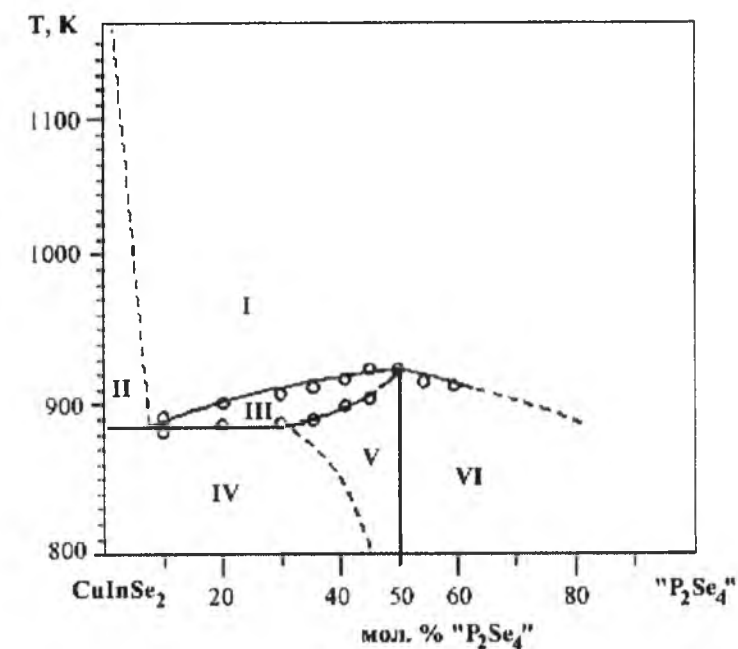


Рис. 2. Діаграма стану системи CuInSe<sub>2</sub>-“P<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>”:  
I - L; II - L+CuInSe<sub>2</sub>; III - L+α; IV - CuInSe<sub>2</sub>+α; V - CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>+α; VI - CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>+“P<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>”.

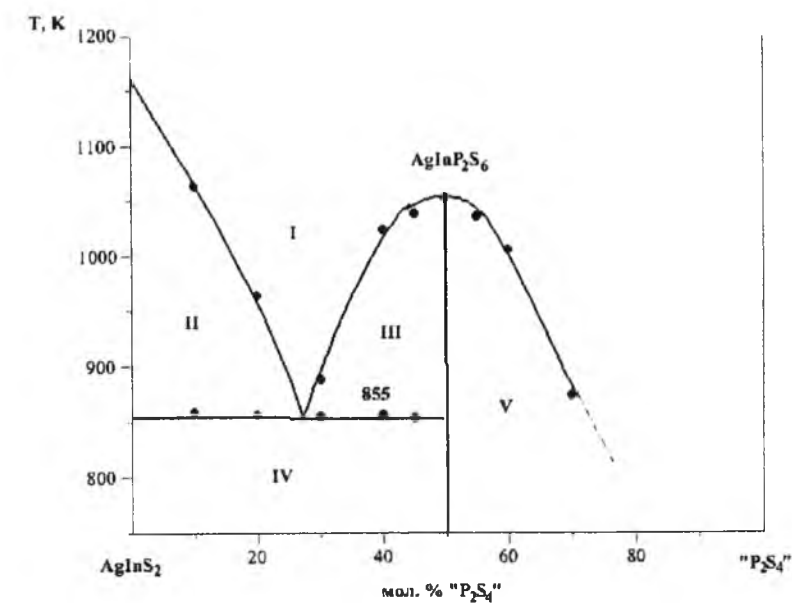


Рис. 3. Діаграма стану системи AgInS<sub>2</sub>-“P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>”:  
I - L; II - L+AgInS<sub>2</sub>; III - L+AgInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>; IV - AgInS<sub>2</sub>+AgInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>; V - AgInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>+“P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>”.



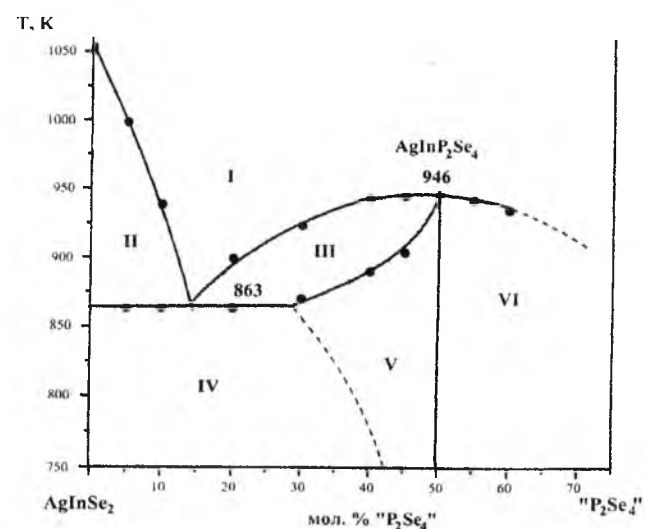


Рис. 4. Діаграма стану системи  $AgInSe_2$ - $P_2Se_4$ :

I - L; II - L+ $AgInSe_2$ ; III - L+ $AgInP_2Se_6$ ; IV -  $AgInSe_2+\alpha$ ; V -  $AgInP_2Se_6+\alpha$ ; VI -  $AgInP_2Se_6+P_2Se_4$ .

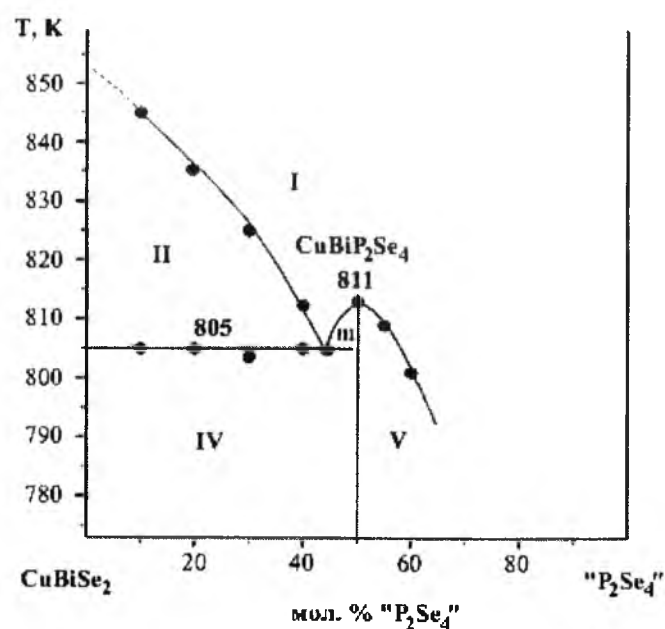


Рис. 5. Діаграма стану системи  $CuBiSe_2$ - $P_2Se_4$ :

I - L; II - L+ $CuBiSe_2$ ; III - L+ $CuBiP_2Se_6$ ; IV -  $CuBiSe_2+CuBiP_2Se_6$ ; V -  $CuBiP_2Se_6+P_2Se_4$ .

евтектичній температурі сполука  $CuInP_2Se_6$  володіє областю гомогенності, яка складає порядку 82 мол. %  $P_2Se_4$ .

В роботі [6] досліджено фазові рівноваги в системі  $AgInS_2$ - $P_2S_4$  (рис. 3). В системі реалізується тетрарна сполука  $AgInP_2Se_6$ , яка плавиться конгруентно при  $1053 \pm 5$  К. Між нею та тернарною сполукою  $AgInS_2$  утворюється евтектика, яка відповідає складу  $\sim 28$  мол. %  $P_2S_4$  та плавиться при температурі  $855 \pm 5$  К.

В системі  $AgInSe_2$ - $P_2Se_4$  утворюється тетрарна сполука  $AgInP_2Se_6$  [7] (рис. 4). Встановлено, що вона плавиться без розкладу при температурі  $946 \pm 5$  К. Пологий характер лінії ліквідусу, так як і у випадку сполуки  $CuInP_2Se_6$ , вказує на значну дисоціацію сполуки при плавленні. Склад евтектики відповідає

14 мол. %  $P_2Se_4$  і плавиться при температурі  $863 \pm 5$  К. При евтектичній температурі  $AgInP_2Se_6$  володіє областю гомогенності, яка сягає  $\sim 80$  мол. %  $P_2Se_4$ .

За результатами диференціально-термічного аналізу побудована діаграма стану системи  $CuBiSe_2$ - $P_2Se_4$  [8] (рис. 5). В системі утворюється тетрарна сполука  $CuBiP_2Se_6$ , яка плавиться конгруентно при температурі  $811 \pm 5$  К. Горизонталь при температурі  $805 \pm 5$  К є евтектична; координата евтектичної точки складає 55 мол. %  $P_2Se_4$ .

Діаграма стану системи  $CuCrS_2$ - $P_2S_4$  вивчена в [9] та приведена на рис. 6. Встановлено, що в досліджуваній системі утворюється тетрарна сполука  $CuCrP_2S_6$ , яка плавиться конгруентно при температурі  $1087 \pm 5$  К. Температура евтектичної

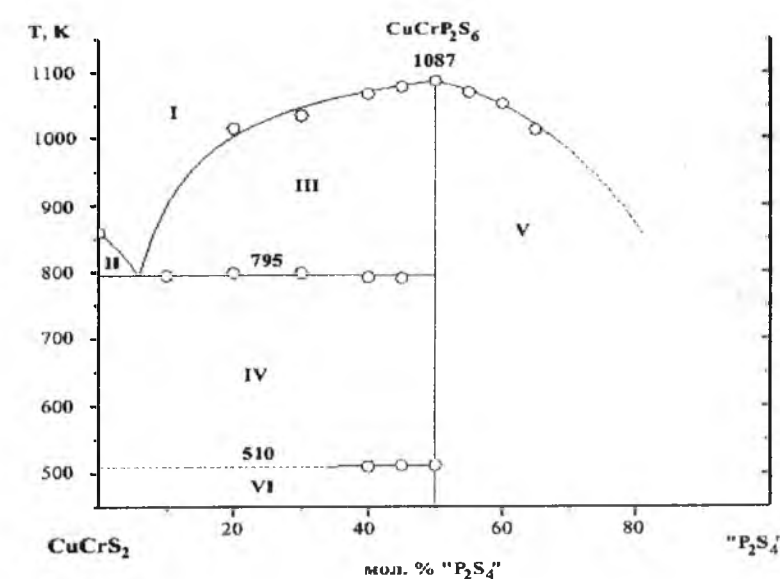


Рис. 6. Діаграма стану системи  $CuCrS_2$ - $P_2S_4$ : I - L; II - L+ $CuCrS_2$ ; III - L+ $CuCrP_2S_6$ ; IV -  $CuCrS_2+\alpha$ - $CuCrP_2S_6$ ; V -  $CuCrP_2S_6+P_2S_4$ ; VI -  $CuCrS_2+\beta$ - $CuCrP_2S_6$ .

Параметри процесу вирощування монокристалів сполук  $Me^I Me^{III} P_2 X_6$  методом хімічних транспортних реакцій

Таблиця 1

Формула сполуки	Трансп. агент, мг/см <sup>3</sup>	Температури зон, К		$\Delta T$ , К	Час процесу, год.	Колір, розмір кристалів, мм <sup>2</sup>
		Випаровування	Кристалізації			
$CuInP_2S_6$	$I_2$	900	870	30	400	лимонний 7x10
	$CuI$ (6-10)	940	920	20		8x8
$CuInP_2Se_6$	$I_2, CuI$ (4-6)	850	830	20	400	Тонкі чорні пластини 6x6
		870	830	40	340	10x6
		890	830	60	300	8x6
$CuCrP_2S_6$	$I_2, CuI$ (4-5)	920	900	20	400	Темно-жовті пластини 8x5
		930	900	30	340	6x5

Таблиця 2

Технологічні умови вирощування монокристалів сполук  $Me^I Me^{III} P_2 X_6$  методом направленої кристалізації

Формула сполуки	Температура зони розплаву, К	Температура зони відпау, К	Гradient температури в зоні кристалізації, К/мм	Швидкість переміщення фронту кристалізації, мм/добу	Швидкість охолодження вирощеної булі, К/добу
$CuInP_2S_6$	1130	870	3,0	2,5	200
$CuInP_2Se_6$	980	820	3,5	3,5	150
$AgInP_2S_6$	1100	850	3,5	5,0	200
$AgInP_2Se_6$	1000	750	3,0	6,0	150
$CuBiP_2Se_6$	850	620	3,0	4,0	200

горизонталі складає  $795 \pm 5$  К. Склад евтектичної точки відповідає координаті 95 мол. %  $P_2S_4$ .

На основі вивчених діаграм стану для сполук

типу  $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$  нами розроблені технологічні умови вирощування їх монокристалів як методом хімічних транспортних реакцій (ХТР), так і методом



Рис. 7. Вигляд монокристалічних зразків, вирізаних з «булі»  $CuInP_2S_6$ .



Рис. 8. Вигляд монокристалічної «булі» для  $CuInP_2S_6$ .



Рис. 9. Вигляд монокристалічної «булі» для  $AgInP_2S_6$ .



Рис. 10. Вигляд монокристалічної «булі» для  $AgInP_2Se_6$ .

напрявленої кристалізації з розплаву.

В табл. 1 приведені оптимальні умови вирощування монокристалів методом ХТР.

В табл. 2 приведені технологічні умови вирощування монокристалів сполук  $Me^I Me^{III} P_2 X_6$  методом направленої кристалізації.

В результаті були одержані монокристалічні «булі»:

- $CuInP_2S_6$  – жовтого кольору розміром  $25 \times 14$  мм;
- $CuInP_2Se_6$  – чорного кольору розміром  $25 \times 15$  мм;
- $AgInP_2S_6$  – жовтого кольору розміром  $20 \times 12$  мм;
- $AgInP_2Se_6$  – сіро-стального кольору розміром  $15 \times 12$  мм;
- $CuBiP_2Se_6$  – сіро-стального кольору розміром  $35 \times 12$  мм.

Як приклад, на рис. 7-10 показаний загальний вигляд деяких одержаних монокристалічних «буль».

Для всіх монокристалічних «буль» досліджених тетраарних сполук спостерігається досконала спайність, що дозволяє легко виготовити зразки різної товщини.

**Приц І.П.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу хімії твердого тіла;  
**Поторій М.В.** – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії хімічного факультету;  
**Милян П.М.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач науково-дослідною лабораторією;  
**Мотря С.Ф.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;  
**Дзямко В.М.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету.

[9] С.Ф. Мотря, М.В. Поторій, П.М. Милян, В.В. Товт, А.М. Соломон. Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія» 28(2), 36 (2012).

I.P. Prits<sup>1</sup>, M.V. Potoriy<sup>2</sup>, P.M. Milyan<sup>1</sup>, S.F. Motrya<sup>1</sup>, V.M. Dzyamko<sup>2</sup>

## The Nature of the Formation of the Compounds $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$ (where $Me^I$ - Cu, Ag; $Me^{III}$ - In, Bi, Cr) and Methods of Growing for Their Single Crystals

Physico-chemical interaction in the systems  $Me^I Me^{III} S_2 (Se_2) - P_2 S_4 (Se_4)$  was studied using X-ray powder diffraction and differential thermal analysis. The technological conditions of growing single crystals for the compounds  $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$  has been developed based on their nature of formation.

**Keywords:** phase diagrams, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, single crystals.

- [1] V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, A. Simon, R. Millez, J. Ravez, Phys. Rev.B. 56(9), 10860 (1997).
- [2] J. Vanys, V. Samulionis, V. B. Cajipe, Yu. Vysochanskii, Ferroelectrics 257(1), 163 (2001).
- [3] І.П. Приц, С.Ф. Мотря, М.В. Поторій, В.В. Товт, Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія» 14(2), 99 (2005).
- [4] І.П. Приц, С.Ф. Мотря, М.В. Поторій, П.М. Милян, А.М. Соломон, Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія» 24(2), 122 (2010).
- [5] М.В. Поторій, І.П. Приц, С.Ф. Мотря, П.М. Милян, В.В. Товт, Науковий вісник ВНУ. Серія «Хімічні науки» 30, 27 (2010).
- [6] М.В. Поторій, С.Ф. Мотря, І.П. Приц, П.М. Милян, Науковий вісник ВНУ. Серія «Хімічні науки» 24, 20 (2009).
- [7] С.Ф. Мотря, В.В. Товт, І.П. Приц, М.В. Поторій, П.М. Милян, Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія» 23(1), 29 (2010).
- [8] І.І. Макауз, І.П. Приц, С.Ф. Мотря, М.В. Поторій, П.М. Милян, Т.О. Малаховська-Росоха, Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія» 25(1), 35 (2011).

УДК 535.3, 535.5

ISSN 1729-4428

Г.Я. Гургула, Т.П. Вінтоняк, Н.Д. Фреїк

## Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми у нестехіометричних кристалах кадмій телуриду

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

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного n- і p-CdTe за умови існування складної дефектної підсистеми за схемою Шотткі-Френкеля. Розраховано залежність концентрації дефектів і холлівської концентрації носіїв від ступеня відхилення від стехіометрії та диспропорціонування точкових дефектів.

**Ключові слова:** кадмій телурид, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття поступила до редакції 12.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Кадмію телурид – широкозонний напівпровідник групи  $A^2B^6$ , який використовується як активний елемент у детекторах іонізуючого випромінювання, пасивних та активних елементах нелінійної оптики та оптоелектроніки, в якості підкладки для осадження тонких плівок  $Cd_xZn_{1-x}Te$  та  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . З метою створення матеріалу з наперед заданими та відтворюваними властивостями необхідний контроль точкових дефектів як у процесі його синтезу, так і наступної обробки, оскільки саме вони визначають основні фізико-хімічні властивості.

Сполука CdTe плавиться конгруентно при температурі 1365 K і утворює вироджені евтектики з своїми компонентами (рис. 1). За даними [1] максимум температури плавлення CdTe лежить при 1363 K, а за даними [2] – при 1371 K. Утворення сполуки CdTe характеризується на діаграмі стану гострим піком.

Температура плавлення CdTe становить 1370 K (структура цинкової обманки). Ширина забороненої зони  $E_g$  при 300 K – 1,475 eV. Стала ґратки  $a_0$  при 300 K – 0,648 нм. Відстань між найближчими сусідами у структурі цинкової обманки CdTe при 300 K – 0,28 нм. Холлівська рухливість електронів при 300 K для  $n \leq 1050 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , а холлівська рухливість дірок при 300 K для  $p \leq 100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Енергія зв'язку екситонів – 12 меВ. Середня енергія фотона – 5,8 меВ.

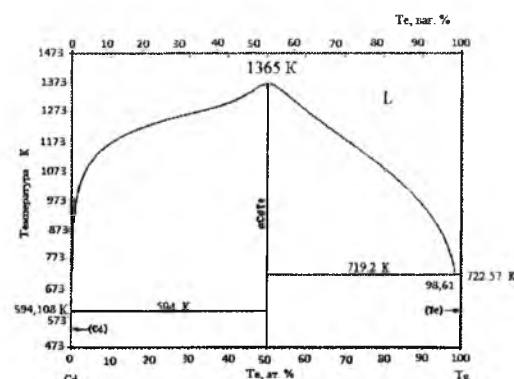


Рис. 1. T-x проекція за даними робіт [21, 22].

Телурид кадмію кристалізується в структурах сфалериту (S – кубічна структура B3), і в'юрциту (W – гексагональна структура B4) із однаковим числом атомів як в першій, так і в другій координаційних сферах [3]. При кімнатній температурі і тиску 3,3–3,6 ГПа в телуриді кадмію проходить фазовий перехід із структури типу сфалерит або в'юрцит у структуру типу NaCl, що супроводжується різким зменшенням електропровідності [4, 5].

Незважаючи на значну кількість робіт, в яких досліджувалась структура точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду, залишається нерозв'язаним у повній мірі питання про домінуючі їх види та енергетичні параметри. Пряме експериментальне дослідження точкових дефектів пов'язане з певними труднощами і значна частина інформації про точкові дефекти отримана з експерименту є непрямую і неоднозначною. Проте наявність такої інформації має велике практичне

значення, оскільки, шляхом моделювання дефектної структури кристалів, можна прогнозувати властивості матеріалу в залежності від умов його отримання та обробки.

кількісно правильно описати межі області гомогенності сполуки.

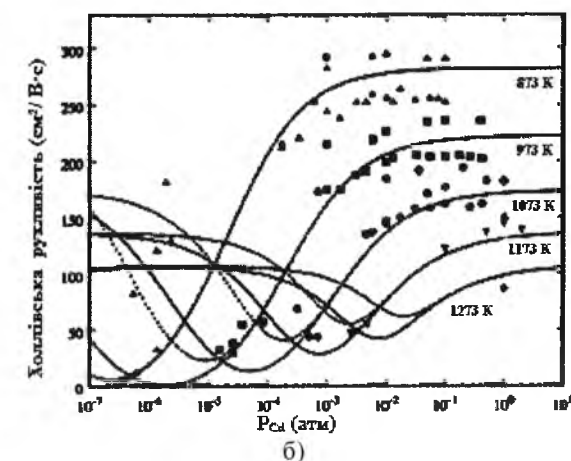
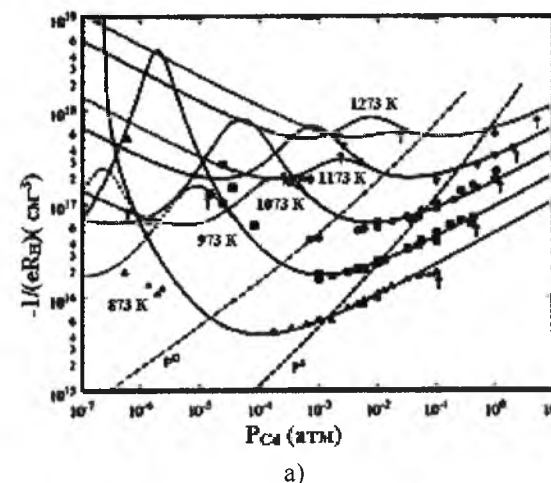


Рис. 2. Залежність холлівської концентрації (а) та холлівської рухливості (б) від тиску пари кадмію при двотемпературному відпалі при різних температурах відпалу. Точки – експеримент, суцільна та штрихована лінія – моделювання, з врахуванням різних значень енергії іонізації антиструктурного дефекту  $Te_{Cd}$  [8].

Згідно розрахунків, проведених у роботі [6], домінуючим донорним дефектом у матеріалі n-типу є двократно заряджений міжвузловий атом кадмію  $Cd^{2+}$  при температурах  $T > 870 \text{ K}$  та  $V_{Te}^{2-}$  при  $T < 870 \text{ K}$ . В матеріалі p-типу спостерігається подібна картина. До температур  $T \approx 1200 \text{ K}$  домінує однократно йонізована вакансія кадмію  $V_{Cd}^{2+}$ , а при вищих температурах –  $Te^-$ .

Для всіх значень температури відпалу T та парціального тиску пари кадмію  $P_{Cd}$  домінуючі дефекти є зарядженими. Концентрації нейтральних дефектів є на один - два порядки нижчими ніж концентрації заряджених дефектів.

Оскільки більшість експериментів, що проводяться з метою визначення типу чи параметрів точкових дефектів (ФЛ, ЕПР, ЕХ та ін.) не є прямими і не дозволяють зробити однозначних висновків про дефектну структуру кристалів, то методи моделювання дефектної структури широко використовуються для пояснення та прогнозування структурно чутливих властивостей кристалів. Тому при моделюванні дефектної структури виникає проблема вибору домінуючих дефектів, які визначають властивості матеріалу. Різними авторами для інтерпретації експериментальних даних отриманих з вимірювань ефекту Холла та оптичних вимірювань використовуються моделі, що враховують або всі можливі види точкових дефектів (вакансії, міжвузлові та антиструктурні атоми аніонів та катіонів) [7], або тільки деякі з них [8], які на думку авторів є переважаючими.

При цьому, більшість моделей задовільно пояснюють електричні властивості кристалів, а в окремих випадках [8, 9] вдається навіть якісно та

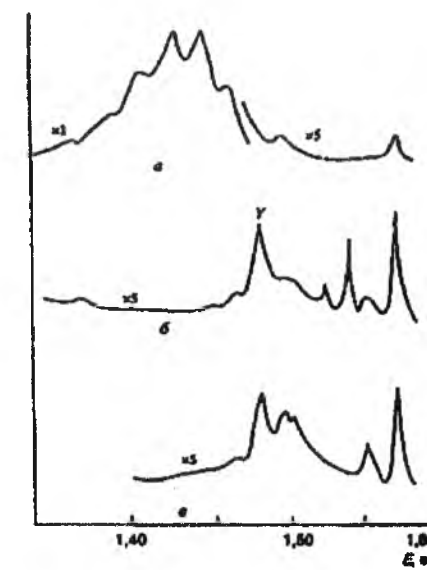


Рис. 3. Спектр фотолюмінесценції полікристалічного CdTe в околі 1,45 eV: а – відразу після вирощування з вихідних компонент Cd і Te, що пройшли один цикл очистки; б – після відпалу вирощеного матеріалу в атмосфері Cd протягом 48 год; в – відразу після вирощування з вихідних матеріалів Cd і Te, що пройшли три цикли очистки. [10].

Провідність матеріалу, рухливість носіїв та їх концентрація [8], енергії випромінювальних переходів [10, 11] та інші електричні і оптичні властивості CdTe проявляють сильну залежність від хімічного складу та дефектної структури кристалу (рис. 2, 3), формування якої можна ефективно контролювати в процесі післяростової високотемпературної обробки.

Встановлено, що при кімнатних та нижчих температурах переважаючим механізмом розсіювання є розсіювання на йонізованих центрах, а при вищих температурах – на оптичних фонах [8].

У роботах, в яких досліджується природа домінуючих точкових дефектів у насиченому кадмієм телуриді кадмію [1, 12-16] думки про домінуючі точкові дефекти неоднозначні. Наприклад, згідно [16] у цій області домінуючим є  $Cd_i$  при всіх температурах відпалу, тоді як у [12-15] автори вважають, що домінуючим є  $Cd_i$  при температурах  $T > 900$  К та  $V_{Te}$  при нижчих.

Більш складним є питання про домінуючі дефекти у матеріалі насиченому телуром. Частково це зумовлено відсутністю достатньої кількості надійних експериментів в цій області, що пов'язано з агресивним середовищем пари телуру. Згідно з [12-15] у матеріалі насиченому телуром домінуючі дефекти є акцепторами (вакансія кадмію або міжвузловий атом телуру), тоді як згідно [16] на роль домінуючого дефекту пропонується антиструктурний Телур  $Te_{Cd}$ . У [12, 17] було встановлено, що при високому тиску пари телуру провідність не залежить від парціального тиску пари телуру, що на думку авторів, свідчить про домішкову провідність в цій області тиску компоненту ( $[Na] \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [17],  $[Si] \approx 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [12]).

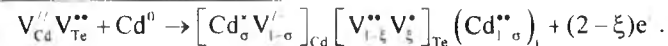
Однак, ще до цього часу немає чіткого пояснення щодо виду переважаючих дефектів і їх зарядового стану у цинк селеніді в залежності від умов його одержання, не виявлені і кількісні співвідношення між різними типами дефектів, не встановлено їх вплив на фізико-хімічні властивості

Метою роботи є встановлення домінуючих моделей точкових дефектів у кристалах цинк селеніді, пов'язаних із легуванням Індієм та участю фонові домішки кисню та визначення їх впливу на тип провідності матеріалу та концентрацію носіїв струму.

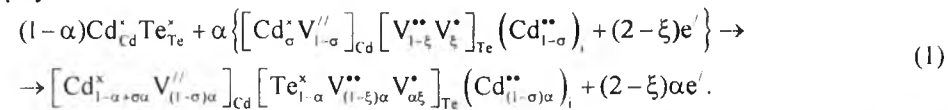
### I. Кристалоквазіхімія точкових дефектів у нестехіометричних кристалах n-CdTe та p-CdTe

В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено поняття про антиструктуру, на основі якої здійснюється суперпозиція кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполук [18]. Антиструктура кадмій телуриду –  $V_{Cd}'' V_{Te}''$ , де  $V_{Cd}''$  і  $V_{Te}''$  – двозарядні негативна вакансія Кадмію і позитивна вакансія Телуру,  $''$  і  $''$  – негативний і позитивний заряди, відповідно.

Кристалоквазіхімічне представлення легуючого кластера для n-CdTe (надлишок Кадмію у границях області гомогенності), за умови часткового ( $\sigma$ ) заміщення кадмієм вакансій у катіонній підгратці ( $Cd_{Cd}^+$ ) і утворення міжвузлового кадмію ( $Cd_i^{2+}$ ), описується як:



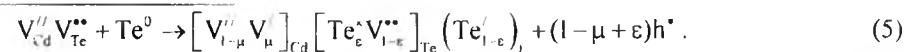
Кристалоквазіхімічна формула n-CdTe:



Тут  $Cd_{Cd}^+$ ,  $Te_{Te}^+$  – кадмій і телур у вузлах кристалічної ґратки, “x” – нейтральний заряд,  $\alpha$  – відхилення від стехіометричного складу в сторону кадмію,  $\xi$  – диспропорціювання зарядового стану вакансій телуру,  $\sigma$  – частина атомів кадмію у власних вузлах,  $e^-$  – електрони.

Концентрації дефектів визначатиметься залежностями:  $[V_{Cd}^2] = A\alpha(1-\sigma)$ ,  $[V_{Te}^2] = A\alpha\xi$ ,  $[V_{Te}^{2+}] = A\alpha(1-\xi)$ ,  $[Cd_i^{2+}] = A\alpha(1-\sigma)$ ,  $n = A\alpha(2-\xi)$ ,  $n_H = |n - p|$ .

Рівняння повної електронейтральності матиме



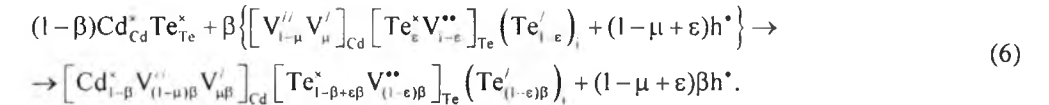
вигляд:  $2[V_{Cd}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^+ ] + 2[Cd_i^{2+}]$ , (3)

а холлівська концентрація носіїв

$$n_H = |2[V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^+ ] + 2[Cd_i^{2+}] - 2[V_{Cd}^{2-}]| . \quad (4)$$

Аналогічно, кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-CdTe (надлишок Телуру у границях області гомогенності) описується як:

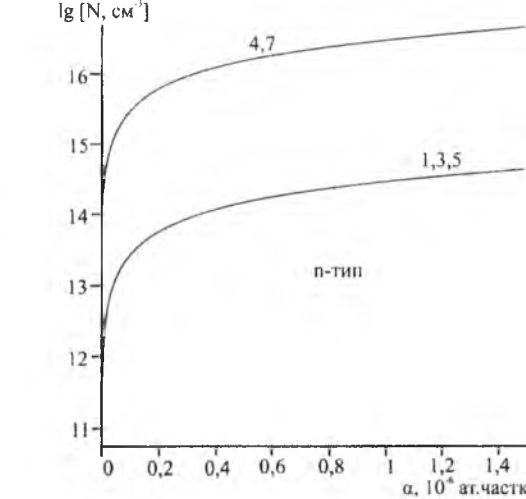
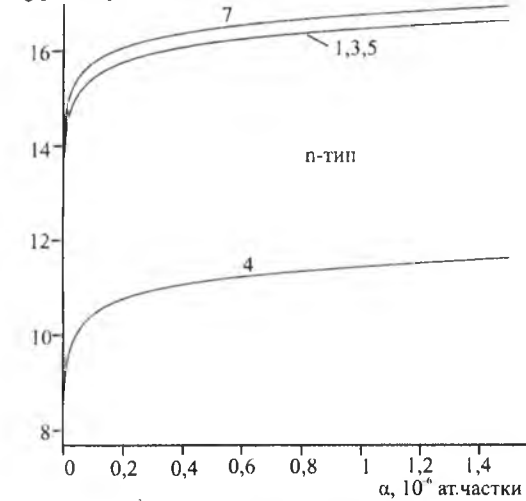
Накладання кластера p-CdTe на кристалохімічну формулу CdTe за умови, що спектр точкових дефектів містить однозарядні  $V_{Cd}^+$  та двозарядні



Тут  $\beta$  – початкове відхилення від стехіометрії в сторону телуру,  $\mu$  – диспропорціювання зарядового стану вакансій кадмію,  $\epsilon$  – частка телуру у власних вузлах,  $h^+$  – дірки.

Концентрації дефектів та носіїв будуть рівні:  $[V_{Cd}^+] = A\beta(1-\mu)$ ,  $[V_{Cd}^{2-}] = A\beta\mu$ ,  $[V_{Te}^{2+}] = A\beta(1-\epsilon)$ ,  $[Te_i^+] = A\beta(1-\epsilon)$ ,  $p = 2A\beta(1-\mu+\epsilon)$ .

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:  $lg [N, \text{см}^{-3}]$



вакансії кадмію  $V_{Cd}^{2-}$ , двозарядні вакансії телуру  $V_{Te}^{2+}$  та однозарядні міжвузлові атоми телуру  $Te_i^+$ , дасть наступний результат:

$$2[V_{Cd}^{2-}] + [V_{Cd}^+] + [Te_i^+] = 2[V_{Te}^{2+}] + p, \quad (8)$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = |2[V_{Te}^{2+}] - 2[V_{Cd}^+] - [V_{Cd}^+] - [Te_i^+]|. \quad (9)$$

Результати проведених розрахунків наведено на рис. 4 – 5.

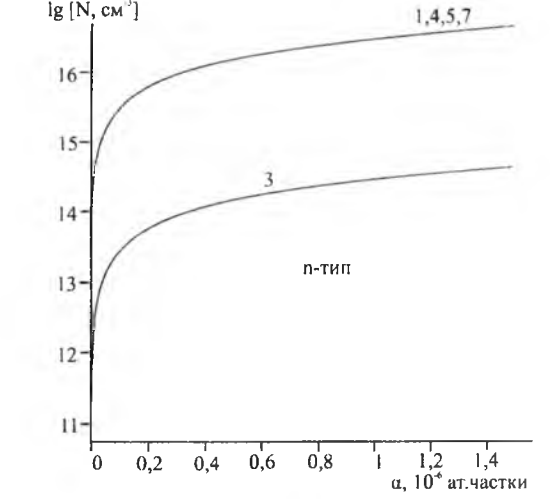
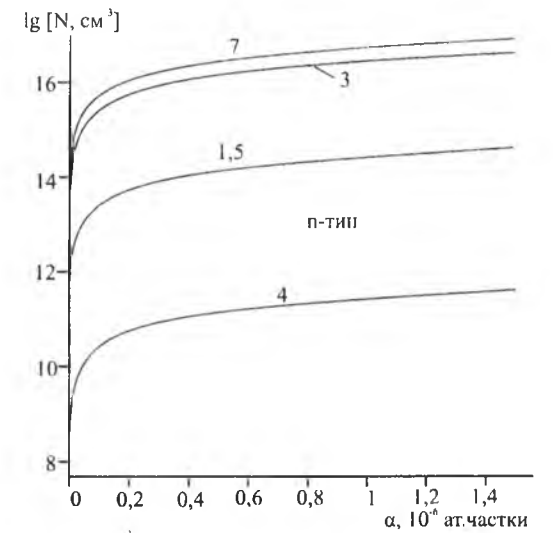


Рис. 4. Залежність концентрації переважаючих дефектів  $N_D$ : 1 –  $[V_{Cd}^{2-}]$ , 2 –  $[V_{Cd}^+]$ , 3 –  $[V_{Te}^{2+}]$ , 4 –  $[V_{Te}^+]$ , 5 –  $[Cd_i^{2+}]$ , основного носія  $n$  (7) у n-CdTe від відхилення від стехіометрії ( $\alpha$ ) для різних значень долі атомів кадмію у вузлах кристалічної ґратки  $Cd_{Cd}$   $\sigma$  і коефіцієнта диспропорціювання зарядового стану вакансій Телуру  $\xi$ :  $\alpha - \sigma = 10^{-5}$ ,  $\xi = 10^{-5}$ ; 6 –  $\sigma = 0,99$ ,  $\xi = 10^{-5}$ ; 7 –  $\sigma = 0,99$ ,  $\xi = 0,99$  ( $\alpha = 0,15 \cdot 10^{-3}$  ат. частки).



Так, зокрема, для кристалів n-CdTe, домінуючими дефектами в яких є вакансії телуру ( $V_{Te}^{2+}, V_{Te}^+$ ) та кадмію ( $V_{Cd}^2$ ), із збільшенням відхилення від стехіометрії ( $\alpha$ ) відбувається зростання усіх типів точкових дефектів та носіїв заряду (рис. 3). При сталому значенні кількості кадмію у власних вузлах ( $\sigma = 0,99$  – рис. 3 – б, в та  $\sigma = 10^{-5}$  – рис. 3 – а, г) зі збільшенням диспропорціювання зарядового стану вакансій телуру  $\xi$  концентрація  $V_{Te}^+$  зростає, а  $V_{Te}^{2+}$  зменшується (рис. 3 – криві 3, 4); за однакового коефіцієнту зарядового стану вакансій телуру  $\xi$ , із збільшенням кількості атомів кадмію у власних

вузлах  $\sigma$  концентрація міжвузлових атомів кадмію  $Cd^{2+}$  зменшується.

Для кристалів p-CdTe, в яких домінують двозарядні вакансії кадмію ( $V_{Cd}^{2-}$ ) та міжвузлові атоми телуру ( $Te^-$ ), які є відповідальними за р-тип провідності матеріалу. Збільшення відхилення від стехіометрії в сторону телуру ( $\beta$ ) обумовлює зростання концентрації всіх типів дефектів та холлівської концентрації (рис. 4). При збільшенні атомів телуру у власних вузлах ( $\varepsilon$ ) концентрація  $[Te^-]$  зменшується (рис. 4 – крива 3).

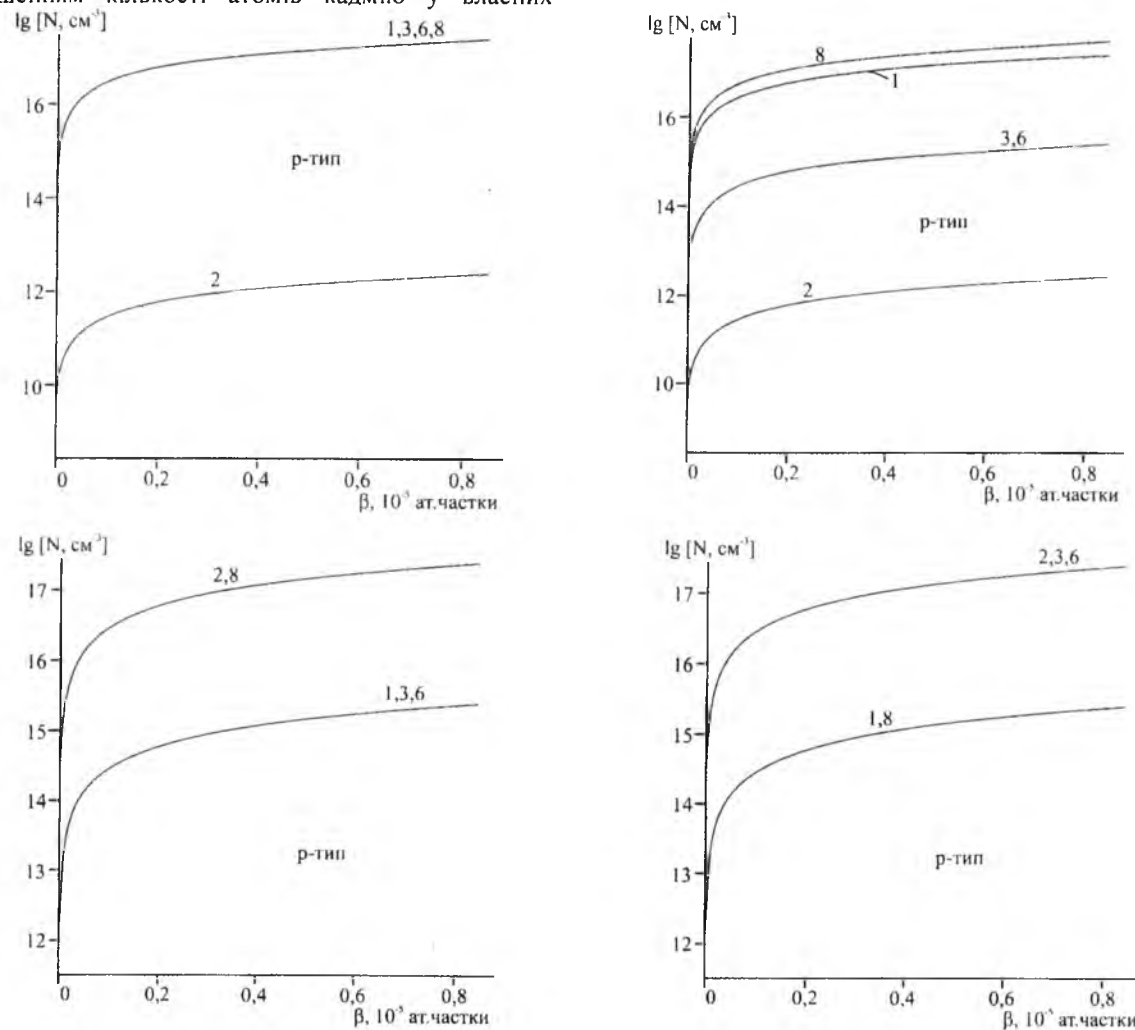


Рис. 4. Залежність концентрації переважаючих дефектів  $N_D$ : 1 –  $[V_{Cd}^{2-}]$ ,

2 –  $[V_{Cd}^-]$ , 3 –  $[V_{Te}^{2+}]$ , 6 –  $[Te^-]$ , основного носія р (8) у p-CdTe від відхилення від стехіометрії ( $\beta$ ) для різних значень частки атомів Телуру у вузлах кристалічної ґратки  $\varepsilon$  і коефіцієнта диспропорціювання зарядового стану вакансій Кадмію  $\mu$ :

а –  $\varepsilon = 10^{-5}$ ,  $\mu = 10^{-5}$ ; б –  $\varepsilon = 0,99$ ,  $\mu = 10^{-5}$ ; в –  $\varepsilon = 0,99$ ,  $\mu = 0,99$ ; г –  $\varepsilon = 10^{-5}$ ,  $\mu = 0,99$  ( $\beta = 0,85 \cdot 10^{-5}$  ат. частки).

нестехіометричного n- та p-CdTe.

3. Показано, що домінуючими дефектами у p-CdTe є однозарядні та двозарядні вакансії телуру ( $V_{Te}^+, V_{Te}^{2+}$ ) та вакансії кадмію ( $V_{Cd}^{2-}$ ). Для матеріалу р-типу – двозарядні вакансії кадмію ( $V_{Cd}^{2-}$ ) та міжвузлові атоми телуру ( $Te^-$ ).

4. Розраховано залежність концентрації дефектів у n- і p-CdTe, вільних носіїв та холлівської концентрації від відхилення від стехіометрії та величини диспропорціювання зарядового стану вакансій телуру (n-CdTe) та вакансій кадмію (p-CdTe).

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку проблеми досліджень, допомогу при її виконанні та цінні зауваження.

*This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace" (NATO SPS 984536). Робота виконана у рамках проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414).*

**Гургула Г.Я.** – кандидат хімічних наук;  
**Вінтоняк Т.П.** – студентка фізико-технічного факультету;  
**Фреїк Н.Д.** – студентка Інституту природничих наук.

- [1]. D. Nobel. Phil. Res. Repts. 14, 361 (1959).
- [2]. R.P. Eliot, Suppe. I. N. Y., McGraw-Hill. (1965).
- [3]. С. А. Медведев, Физика и химия соединений  $A^2B^6$ . (Мир, Москва, 1970).
- [4]. Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Порецкая, Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. (Наука, Москва, 1975).
- [5]. В.В. Матлак, М.И. Илащук, О.А. Парфенюк, П.А. Павлин, А.В. Савицкий, Физика и техника полупроводников. 16(10), 89 (1982).
- [6]. В.В. Прокопів, П.М. Фочук, І.В. Горічок, Є.В. Вержак, Фізика і хімія твердого тіла. 8 (2), 380 (2007).
- [7]. Yujie Li, Guoli Ma, Wanqi Jie, Journal of Crystal Growth. 256, 266 (2003).
- [8]. R. Grill, J. Franc, P. Höschl, I. Turkevych, E. Belas, P. Moravec, M. Fiederle, K. W. Benz, IEEE Transactions on Nuclear Science. 49 (3), 1270 (2002).
- [9]. В.М. Глазов, Л.М. Павлова, Неорганические материалы. 30(5), 629 (1994).
- [10]. Д.В. Корбутяк, С.Г. Крилюк, Ю.В. Крюченко, И.Д. Вапняк, Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 37, 23 (2002).
- [11]. Ю. В. Рудь, К. В. Санин, Физика и техника полупроводников. 5(2), 284 (1971).
- [12]. П.М. Фочук, О.Е. Панчук, Л.П. Щербак, Фізика і хімія твердого тіла. 5(1), 136 (2004).
- [13]. П.М. Фочук, О.О. Коров'яно, О.Е. Панчук, Фізика і хімія твердого тіла. 2(3), 475 (2001).
- [14]. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець, Фізика і хімія твердого тіла. 4(3), 547 (2004).
- [15]. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець // Фізика і хімія твердого тіла. 3(1), 58 (2002).
- [16]. R. Grill, J. Franc, I. Turkevych, P. Höschl, E. Belas, P. Moravec, Journal of Electronic Materials. 34(6), 939 (2005).
- [17]. K.R. Zanio, Applied physics letters. 15(8), 260 (1969).
- [18]. С.С. Лисняк, Неорганические материалы. 32(2), 1913 (1992).

H.Ya. Hurchula, T.P. Vintoniak, N.D. Freik

## Crystalchemistry Models of Defect Subsystem in Nonstoichiometric Cadmium Telluride Crystals

Physical-Chemical Institute at the 'Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

Analysis of the defective subsystems in clean cadmium telluride was performed using methods of crystal chemistry. There were developed crystalquasichemical formulae for the non-stoichiometric n-CdTe, p-CdTe crystals, determined type and charge status of the dominating point defects, found dependences of their concentration (N), concentration of free carriers (n, p), Hall concentration of current carriers ( $n_H$ ) on size and character of stoichiometry deviation.

## Висновки

1. Представлено огляд літератури з питань дефектоутворення у кристалах кадмій телуриду.
2. Запропоновано кристалокхімічні формули

УДК 621.794'4:546.48'24

ISSN 1729-4428

Р.О. Денисюк

## Компенсаційний ефект в кінетиці хімічного травлення твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Житомирський державний університет імені Івана Франка, 10008,  
м. Житомир, вул. В. Бердичівська 40, e-mail: denisuk@zu.edu.ua

Досліджено кінетику хіміко-динамічного полірування монокристалів  $CdTe$  та  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ( $0,3 < x < 0,5$ ) травниками систем  $I_2$ -розчинник та  $HI - H_2O_2$  - органічна кислота. З отриманих температурних залежностей визначено уявну енергію активації взаємодії досліджуваних напівпровідників із вказаними розчинами. Встановлено існування компенсаційної залежності в процесі хімічного полірування та визначено вплив складу розчинника на цю залежність.

**Ключові слова:** кадмій телурид, тверді розчини, травник, енергія активації, рівняння Арреніуса, компенсаційний ефект.

Стаття постулила до редакції 23.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Напівпровідникові матеріали широко використовуються для виготовлення робочих елементів різноманітних електронних приладів. Для їх надійного і якісного функціонування необхідно використовувати матеріали із заданими властивостями та параметрами. Важливим чинником при цьому є якість обробленої поверхні монокристалічних зразків та епітаксійних плівок. Найчастіше для формування якісної полірованої поверхні на фінішних етапах обробки використовують рідкофазне хіміко-динамічне травлення.

Напівпровідникові матеріали на основі  $CdTe$  дуже поширені для виготовлення робочих елементів приладів [1]. Полірування кадмій телуриду та твердих розчинів  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  можна проводити як іодвмісними [2-4], так і іодвиділяючими травильними композиціями [5, 6]. При цьому швидкості хіміко-динамічного полірування (ХДП) є порівняно низькими (4-16 мкм/хв), а якість отриманої поверхні досить високою. Крім того, такі розчини є менш шкідливими у порівнянні з іншими галогенвиділяючими композиціями. Встановлено, що процес полірування лімітується дифузійними стадіями, що дозволяє змінювати режими ХДП для контролювання швидкості полірування вказаних напівпровідників.

Процес ХДП та хіміко-механічного полірування (ХМП) поверхні напівпровідникових матеріалів відноситься до гетерогенних активаційних процесів.

Одним з факторів, що впливає на швидкість хімічної реакції, є температура, за якої відбувається взаємодія речовин. Температурна залежність швидкості хімічної реакції дає можливість встановити константу швидкості реакцій та уявну енергію активації. Для цього використовується рівняння Арреніуса:

$$k = C_E e^{-E_a/RT}$$

де  $k$  – константа швидкості реакції,  $C_E$  – передекспоненційний множник – частота зіткнень частинок,  $E_a$  – енергія активації процесу.

Швидкість реакції повинна зменшуватись при збільшенні уявної енергії активації. Але збільшення енергії активації не завжди призводить до очікуваного зменшення швидкості хімічної реакції. Взаємодія між речовинами визначається не тільки ентальпійним, але й ентропійним фактором:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Уявна енергія активації ( $E_a$ ) характеризує лише ентальпійний фактор хімічної взаємодії. Ентропійний фактор характеризує вплив форми і розмірів частинок, їх орієнтації в момент зіткнення на швидкість взаємодії, тощо. Зміна ентропії пов'язана з передекспоненційним множником рівнянням:

$$C_E = e^{\Delta S/R}$$

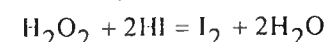
Таким чином, підвищення ентропії активації, а відповідно, і передекспоненційного множника в рівнянні Арреніуса, буде протидіяти (компенсувати) підвищення уявної енергії активації.

### I. Методика експерименту

Для дослідження використовували монокристалічні зразки  $CdTe$  (орієнтація 110) та неорієнтовані  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ( $0,04 < x < 0,5$ ) площею не менше  $25 \text{ мм}^2$  та товщиною 1-2 мм. Перед початком проведення вимірювань поверхню напівпровідників обробляли універсальним травником і ретельно промивали 0,5 М розчином натрій тіосульфату та великою кількістю води.

Швидкість травлення визначали за зменшенням товщини кристалу [7] з використанням годинникового індикатора 2-МИГПІ з точністю  $\pm 0,5 \text{ мкм}$ . Різницю товщини визначали як середнє арифметичне трьох-чотирьох вимірювань в одних і тих же точках пластини до і після травлення (розбіжність в зміні товщини не перевищувала 5%). Після травлення зразки промивали 0,5 М розчином натрій тіосульфату ( $Na_2S_2O_3$ ) та великою кількістю дистильованої води, після чого їх висушували на повітрі. Для приготування травильних композицій використовували 43 %-ну іодидну кислоту, 30%-ний гідроген пероксид, іод кристалічний, метанол, диметилформамід (ч.д.а.), водні розчини тартратної, цитратної та лактатної кислот (всі реактиви марки "х.ч."). Перед травленням приготувані травильні композиції витримували протягом 60-90 хв. у термостаті до встановлення хімічної рівноваги між компонентами травильної суміші.

При взаємодії гідроген пероксиду з іодидною кислотою виділяється вільний іод, який окислює напівпровідниковий матеріал, а органічний компонент сприяє утворенню розчинних у воді комплексних сполук.



Будуючи залежності швидкості розчинення напівпровідника від температури розчину в координатах  $\ln v \sim 1/T$ , за кутом нахилу прямої визначали уявну енергію активації процесу ( $E_a$ ).

Припускають [8], що  $E_a$  для процесів, що лімітуються стадією дифузії, не перевищує 25-30 кДж/моль<sup>1</sup>, тоді як  $E_a$  процесів розчинення, що обмежуються швидкістю хімічної реакції, може значно перевищувати 30-35 кДж/моль.

### II. Результати експерименту та їх обговорення

Значення передекспоненційного множника для реакцій на межі поділу різних фаз змінюється в широкому діапазоні. Для активаційних процесів повинен існувати взаємозв'язок між уявною енергією активації та передекспоненційним множником, що відмічалось для багатьох класів активаційних процесів, таких як гетерогенний каталіз, десорбція газів з поверхні твердих тіл та каталітичне розщеплення вторинних спиртів [9]. Хімічне травлення теж є активаційним процесом, тому повинна спостерігатись лінійна залежність між

$\ln C_E$  та  $E_a$ , яка описується рівнянням:

$$\ln C_E = aE + b,$$

де  $a$  і  $b$  – постійні [9, 10].

Відповідна залежність в літературі описується для гетерогенних каталітичних процесів і названа компенсаційною залежністю [11, 12], тому що збільшення ентропійного фактору  $C_E$  в рівнянні Арреніуса повністю або частково компенсує зменшення степеневого множника ( $-E/RT$ ).

Полірування  $CdTe$  та твердих розчинів на його основі в іодвмісних та іодвиділяючих травниках на основі  $H_2O_2-HI$  відноситься до активаційних процесів, під час яких також спостерігається компенсаційний ефект [13]. З температурних залежностей швидкості розчинення  $CdTe$ ,  $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$ ,  $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$ ,  $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ ,  $Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te$  та  $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$  з використанням

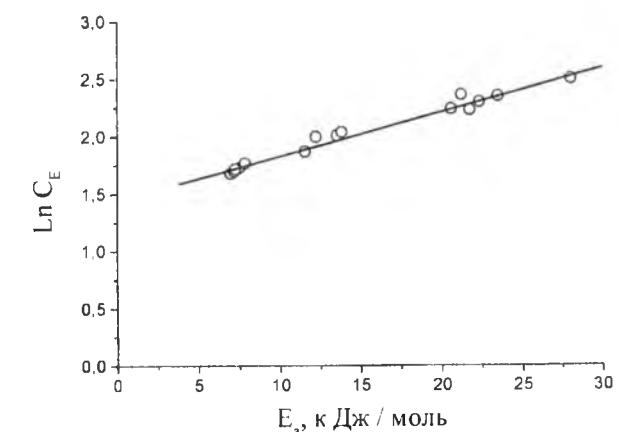


Рис. 1. Залежність передекспоненційного множника ( $C_E$ ) від уявної енергії активації ( $E_a$ ) процесу розчинення  $CdTe$ ,  $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$ ,  $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$ ,  $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$  та  $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$  в іодвмісних розчинах.

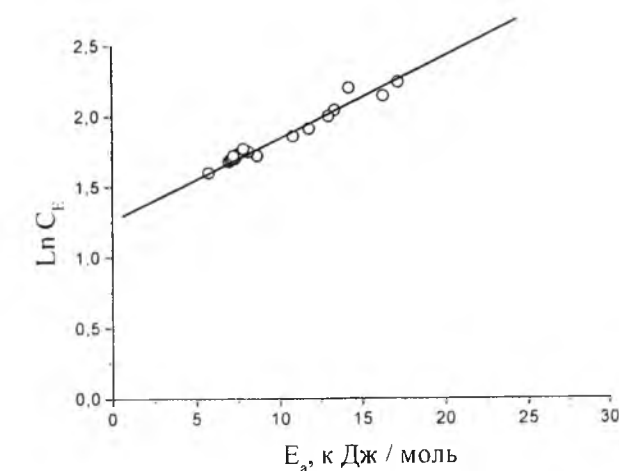


Рис. 2. Залежність передекспоненційного множника ( $C_E$ ) від уявної енергії активації ( $E_a$ ) процесу розчинення  $CdTe$ ,  $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ ,  $Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te$  та  $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$  в іодвиділяючих розчинах.

Таблиця 1

Уявна енергія активації ( $E_a$ ) та логарифм передекспоненційного множника ( $\ln C_E$ ) процесу розчинення CdTe та  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  в розчинах  $I_2$ –розчинник

Розчин	8 мас. % $I_2$ в $CH_3OH$		12 мас. % $I_2$ в ДМФА		8 мас. % $I_2$ в HI	
	$E_a$ , кДж/моль	$\ln C_E$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln C_E$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln C_E$
CdTe	28,05	2,50	12,23	2,00	6,98	1,68
$Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$	21,76	2,23	13,56	2,01	7,5	1,73
$Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$	22,35	2,30	11,56	1,87	7,19	1,70
$Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$	23,51	2,35	13,85	2,04	7,85	1,77
$Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$	20,59	2,24	21,23	2,36	7,25	1,72

Таблиця 2

Уявна енергія активації ( $E_a$ ) та логарифм передекспоненційного множника ( $\ln C_E$ ) процесу розчинення CdTe,  $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ ,  $Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te$  і  $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$  в травильних сумішах  $H_2O_2$ –HI–органічна кислота

Розчин	$H_2O_2$ – HI – $C_4H_6O_6$		$H_2O_2$ – HI – $C_3H_6O_3$		$H_2O_2$ – HI – $C_6H_8O_7$	
	Склад об. %		Склад об. %		Склад об. %	
Матеріал	$E_a$ , кДж/моль	$\ln C_E$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln C_E$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln C_E$
CdTe	7,33	1,70	8,69	1,72	13,36	2,04
$Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$	8,16	1,75	11,80	1,91	12,99	2,00
$Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te$	7,10	1,69	10,83	1,86	14,24	2,20
$Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$	5,78	1,60	16,32	2,15	17,22	2,24

графічної залежності  $\ln v = f(1/T)$  отримано значення уявної енергії активації ( $E_a$ ) та передекспоненційних множників ( $C_E$ ) процесу полірування кадмій телуриду і твердих розчинів на його основі в іодвіділяючих та іодвмісних травильних композиціях. Їх значення змінюються в досить широких межах:  $E_a$  від 5,8 до 28,1 кДж/моль, а  $\ln C_E$  від 1,6 до 2,5 (табл. 1, 2).

Для досліджуваних напівпровідникових матеріалів визначено 27 пар значень уявної енергії активації та передекспоненційного множника (табл. 1, 2). Отримані значення вказують на лімітування процесу полірування дифузійними процесами, оскільки розрахована уявна енергія активації не перевищує 30 кДж/моль. Побудовано графічні залежності  $\ln C_E$  від  $E_a$  для процесу розчинення досліджуваних напівпровідникових матеріалів в іодвмісних та іодвіділяючих розчинах. У випадку розчинення в іодвмісних розчинах дана залежність описується рівнянням:

$$\ln C_E = (1,444 \pm 0,066) + (0,038 \pm 0,004)E_a \quad (1)$$

У випадку використання іодвіділяючих розчинів залежність передекспоненційного множника та розрахованої уявної енергії активації може бути виражена наступним рівнянням:

$$\ln C_E = (1,260 \pm 0,064) + (0,058 \pm 0,007)E_a \quad (2)$$

Видно, що у випадку іодвіділяючих розчинів компенсаційна залежність характеризується більшим кутом нахилу прямої через наявність в травильній суміші великої кількості компонентів, які автоматично збільшують ентропію активаційного процесу та ускладнюють взаємодію між поверхнею напівпровідника і травильною композицією.

Водночас помітно зменшення енергії активації процесу полірування (максимальна  $E_a$  становить 17 кДж/моль) у порівнянні з іодвмісними травниками (максимальне значення  $E_a$  – 28 кДж/моль). Причиною такого явища є відсутність інших активаційних процесів, які відбуваються в розчині і передують взаємодії активних компонентів травника з поверхнею напівпровідникового матеріалу, наприклад, дисоціація молекули іоду на атомарний іод, утворення комплексу між молекулами розчинника та утворених катіонів [13].

Полірування в травильній композиції системи  $I_2$ –HI можна віднести як до однієї, так і до іншої залежності, тобто залежності  $\ln C_E$  від  $E_a$  для процесу полірування досліджуваних напівпровідникових матеріалів має проміжне значення, через присутність в розчині як молекулярного іоду, так і іодид-іонів, які вже частково активовані. На компенсаційну залежність не впливає склад твердих розчинів, що, ймовірно, пов'язано з подібною будовою кристалів та більшим значенням ентропії рідкої фази у порівнянні з твердою фазою.

## Висновки

Досліджено кінетику хіміко-динамічного полірування CdTe та  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ( $0,04 < x < 0,5$ ) в іодвмісних ( $I_2$ –HI) та іодвіділяючих розчинах на основі  $H_2O_2$ –HI і їх температурні залежності. Визначено уявні енергії активації та передекспоненційні множники процесу полірування досліджуваних напівпровідників. На основі отриманих даних встановлено існування компенсаційної залежності в хімічному травленні

кадмій телуриду та твердих розчинів  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ , яка описується рівнянням прямої лінії. Встановлено, що на компенсаційну залежність впливає розчинник, але відсутній вплив складу напівпровідникового

матеріалу, що розчиняється.

Денисюк Р.О. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії.

- [1] В.А. Перевошиков. Высокочистые вещества. (2), 5 (1995).
- [2] З.Ф. Томашик, Р.А. Денисюк, В.Н. Томашик, А.С. Чернюк, И.М. Раренко, Журн. неорг. химии 54(6), 945 (2009).
- [3] З.Ф. Томашик, Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, О.С. Чернюк, И.И. Гнатів, И.М. Раренко, Вопросы химии и хим. технологии (5), 104 (2008).
- [4] Р.О. Денисюк, З.Ф. Томашик, О.С. Чернюк, В.М. Томашик, И.И. Гнатів, Фізика і хімія твердого тіла 10(1), 134 (2009).
- [5] Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, В.І. Грицив, Фізика і хімія твердого тіла 13(2), 410 (2012).
- [6] З.Ф. Томашик, Р.А. Денисюк, В.Н. Томашик, А.С. Чернюк, В.И. Грыцив, Л.И. Тришук, Химия, физика и технология поверхности (15), 43 (2009).
- [7] Г.М. Орлова, Т.П. Ермолаева, Журн. прикл. химии 54(9), 1960 (1981).
- [8] К. Сангвал, Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение (Мир, Москва, 1990).
- [9] T. Ema, K. Yamaguchi, Y. Wakasa, N. Tanaka, M. Utaka, T.S Sakai, Chem. Lett. (7), 782 (2000).
- [10] G.Armand, J.Lapujoulade, Surf. Sci., 6(3), 345 (1967).
- [11] A.K. Galwey, Thermochim. Acta (294), 205 (1997).
- [12] G.-M. Schwab, J. Catalysis (84), 1 (1983).
- [13] О.Р. Гуменюк, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук, Конденсированные среды и межфазные границы 4(3), 242 (2002).

R.O. Denysyuk

## Compensation Effect in the Kinetics of the $Cd_{1-x}Mn_xTe$ Solid Solution Chemical Etching

Ivan Franko Zhytomyr State University 10008, Zhitomir, 40 V. Berdichevsky, e-mail: denisuk@zu.edu.ua

The kinetics of the chemical dynamic polishing of CdTe and  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ( $0,04 < x < 0,5$ ) using iodine containing ( $I_2$ –HI) and iodine emerging etchants based on  $H_2O_2$ –HI and the temperature dependence of the chemical dissolution have been investigated. Apparent activation energy and preexponential factor of the chemical polishing of the mention above semiconductor materials have been determined. The existence of the compensation effect at the chemical etching of CdTe and  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  solid solutions has been established using obtained experimental data. It was shown that the etchant solution influences on the compensation effect and the semiconductor materials does not influence on this effect.

Г.О. Сіренко, Т.Р. Татарчук, М.В. Мислін

## Синтез та кристалохімічні дослідження шпінелей $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ , отриманих методом хімічного співосадження

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна  
Тел. (0342) 77.64.15; (050) 086.73.45, e-mail: tatar\_ch@inbox.ru

Синтезовано зразки твердих розчинів загальної формули  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  (де  $x = 0...2$  з кроком 0.2) гідрокарбонатним осадженням подвійних солей: магнійамонійного шеніту, алюмоамонійних та хромоамонійних галунів. Розраховано кристалохімічні параметри шпінельних твердих розчинів: період чарунки  $a$  і  $\beta$ , об'єм  $V$  та густину елементарної чарунки, кути між хімічними зв'язками  $\angle AOB$  і  $\angle BOB$ . Встановлено, що  $a$  не змінюється (0,1938 нм),  $\beta$  змінюється в межах 0,1903 – 0,1987 нм; параметр елементарної чарунки змінюється від 0,8057 до 0,8281 нм; аніонний параметр, який показує відхилення від ідеальної структури, змінюється від 0,3889 до 0,3851;  $\delta$  змінюється в межах 0,0139 – 0,0101, об'єм елементарної чарунки змінюється від 0,5229 до 0,5678 нм<sup>3</sup>;  $X$ -промінева густина змінюється в межах 3606,74 – 4491,55 кг/м<sup>3</sup>; кут тетраедричний катйон-Оксиген-октаедричний катйон збільшується ( $\angle AOB = 160,19...^\circ - 161,53...^\circ$ ), а кут октаедричний катйон-Оксиген-октаедричний катйон зменшується ( $\angle BOB = 96,63...^\circ - 94,82...^\circ$ ).

**Ключові слова:** магній алюмінат, шпінель, співосадження, аніонний параметр.

Стаття постуила до редакції 20.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Шпінельна кераміка на основі системи оксидів  $MgO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  знаходить широке використання у різноманітних галузях техніки: машинобудуванні, під час виготовлення захисних чохлах термодар, тиглів для топлення металів, стопів лопатей турбін, високотемпературних давачів в авіаційних газотурбінних двигунах, термостійких фарб, пігментів тощо [1-4]. При цьому якість синтезованих продуктів суттєво залежить від способів їх отримання, температурного режиму відпалу та ступеня гомогенізації вихідних речовин. Тому актуальним завданням на сьогодні залишається пошук оптимальних методів гомогенізації вихідних речовин, що дозволяє суттєво знизити температуру спікання та одержати зразки з великою питомою поверхню. Для вирішення цього завдання останнім часом все частіше використовують хімічні методи [5-8]. В даному дослідженні для синтезу шпінелей складу  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  (де  $x = 0...2$  з кроком 0,2) використано метод хімічного співосадження.

### 1. Теоретична частина

**1.1. Магній оксид  $MgO$**  кристалізується у структурному типі NaCl із міжйонною відстанню 0,211 нм, густиною 3580 кг/м<sup>3</sup> та твердістю 4 за шкалою Мооса. У структурі  $MgO$  атоми Mg і O поперемінно займають вершини послідовних кубів. Елементарна чарунка містить 4 молекули  $MgO$ , а її ребро  $a = 0,421$  нм. Кристалічна структура  $MgO$  (структурний тип NaCl) зображена на рис. 1 [9].

**1.2. Алюміній(III) оксид  $Al_2O_3$**  – це біла, високотопка, нерозчинна у воді речовина. Вивчення структури  $Al_2O_3$  показало, що ця сполука може мати близько десяти модифікацій. Достатньо вивченими модифікаціями  $Al_2O_3$  є  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\beta-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ . Найбільш стійкою в нормальних фізичних умовах є  $\alpha-Al_2O_3$ .  $\alpha$ -Модифікація  $Al_2O_3$  зустрічається в природі в кристалічному вигляді, утворюючи мінерал корунд, який містить 90% оксиду. Твердість за шкалою Мооса – 9. Корунд хімічно стійкий та нерозчинний у кислотах. Для нього властиві білий колір риски і скляний блиск, параметри чарунки:  $a = 0,475$  нм;  $c = 1,2982$  нм;  $a:c = 1 : 2,7331$ ;  $Z = 6$ ;  $V = 0,2535$  нм<sup>3</sup>. Кристалічна структура  $\alpha-Al_2O_3$  (структурний тип – корунд) зображена на рис. 2 [9].

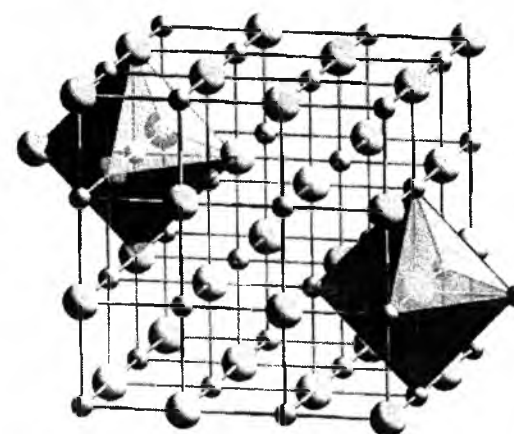


Рис. 1. Кристалічна структура  $MgO$  (структурний тип NaCl) [9].

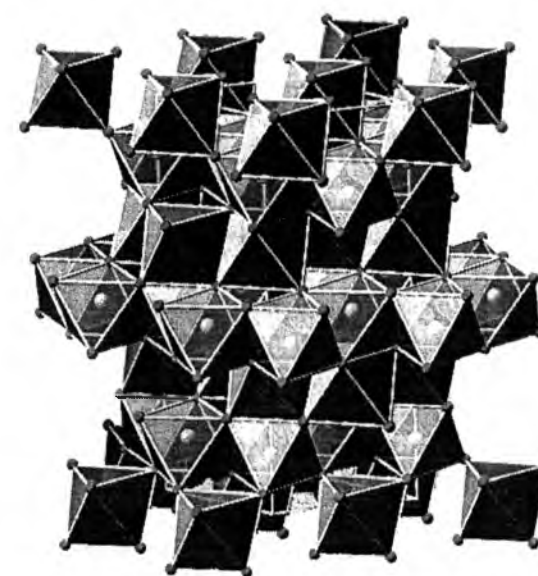


Рис. 2. Кристалічна структура  $\alpha-Al_2O_3$  (структурний тип – корунд) (● – атоми Алюмінію; ● – атоми Оксигену) [9].

**1.3. Структура шпінелі.** Загальну формулу шпінелей прийнято записувати у вигляді  $AB_2O_4$  або  $A(B,V)O_4$ , де А – в більшості випадків двовалентний метал ( $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ); В – тривалентний метал ( $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $V^{+3}$ ); О – йон  $O^{2-}$ . Шпінель представляє собою систему твердих розчинів з широко поширеним ізоморфізмом катйонів А і В. Шпінелі кристалізуються в кубічній системі, утворюючи в основному октаедричні кристали. Шпінелі відносяться до просторової групи  $Fd3m$  (кубічна гранецентрована гратка). В елементарній чарунці вісім структурних одиниць, тобто  $Z = 8$ . Відповідно до стехіометричної формули це означає, що елементарна чарунка містить  $4 \cdot 8 = 32$  йони Оксигену,  $2 \cdot 8 = 16$  йонів типу В і  $1 \cdot 8 = 8$  йонів типу А [9]. Вкоріювання катіонів в ідеальну оксигенову гратку призводить до її зміни: тетраедр збільшується, але залишається правильним, а октаедр зменшується з невеликими спотвореннями. Фрагмент структури шпінелі типу  $AB_2O_4$  зображено на рис. 3.

Для йонів  $Mg^{2+}$  координаційне число дорівнює 4 (координаційний багатогранник – тетраедр), а для йонів  $Al^{3+}$  к.ч. = 6 (к.б. – октаедр). Кожний атом Оксигену оточений одним атомом Магнію і трьома атомами Алюмінію. Якщо всі тетраедричні позиції зайняті двовалентним металом, а всі октаедричні – тривалентним металом, то така шпінель називається прямою або нормальною [9]. Координати атомів у шпінельній елементарній чарунці наведено у табл. 1.

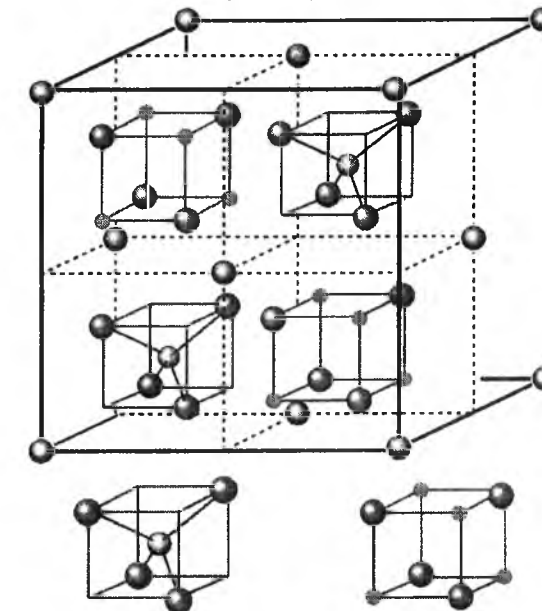


Рис. 3. Кубічна шпінельна структура  $AB_2O_4$ , де ● – Оксиген, ● – В-атоми в октаедричних позиціях, ● – А-атоми в тетраедричних позиціях.

Таблиця 1

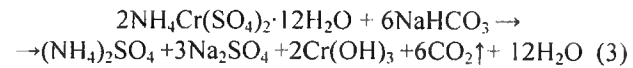
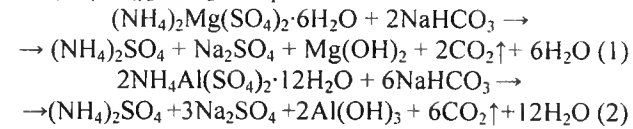
Координати атомів у кубічній елементарній чарунці шпінелі [10]			
Позиція	Позначення	Точкова симетрія	Координати позицій гратки
А-катйон ( $Mg^{2+}$ )	8a	$\bar{4}3m$	0,0,0; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
В-катйон ( $Al^{3+}$ )	16d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$ ; $\frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$ ; $\frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}$ ; $\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}$
Аніон ( $O^{2-}$ )	32e	3m	$\frac{u, u, u}{u, u, u}$ ; $\frac{u, u, u}{u, u, u}$ ; $\frac{u, u, u}{u, u, u}$ ; $\frac{u, u, u}{u, u, u}$ ; $(\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} - u)$ ; $(\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} - u)$ ; $(\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} + u)$ ; $(\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} + u)$

### II. Експериментальна частина

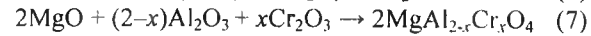
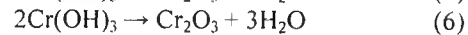
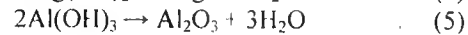
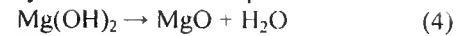
**2.1. Зразки складу  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$**  синтезували за методом гідрогенкарбонатного співосадження [11] із подвійних солей: магнійамонійного шеніту  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , алюмоамонійних галунів



$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  та хромоаніонних галунів  $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  за реакціями:



**2.2. Отримані осадки промивали** гарячою дистильованою водою до повного видалення розчинних солей натрію – карбонатів і сульфатів (негативна проба промивних вод на  $CO_3^{2-}$  і  $SO_4^{2-}$  з барій нітратом) [11], відфільтровували, висушували за температури 343 – 353 K і спікали в муфельній печі за 1273 K на протязі 5 годин. Ці процеси описуються наступними хімічними рівняннями:



### III. Результати та обговорення

**3.1. Методом хімічного співосадження** отримано 11 зразків алюмінат-хромітів магнію (табл. 2), які мають нормальну структуру типу шпінелі (атоми тривалентного металу займають усі октаедричні позиції). Загальна формула твердих розчинів у системі  $MgO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  виглядає так:  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ , де  $0 < x < 2$  (з кроком 0,2). Густина,

Таблиця 2

Хімічні та кристалохімічні формули синтезованих зразків

Вміст $Cr^{3+}$ (x)	Хімічна формула зразка	Кристалохімічний розподіл
0	$MgAl_2O_4$	$Mg_A^{2+} [Al_B^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,2	$MgAl_{1,8}Cr_{0,2}O_4$	$Mg_A^{2+} [Al_{1,8}^{3+}Cr_{0,2}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,4	$MgAl_{1,6}Cr_{0,4}O_4$	$Mg_A^{2+} [Al_{1,6}^{3+}Cr_{0,4}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,6	$MgAl_{1,4}Cr_{0,6}O_4$	$Mg_A^{2+} [Al_{1,2}^{3+}Cr_{0,6}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,8	$MgAl_{1,2}Cr_{0,8}O_4$	$Mg_A^{2+} [Al_{1,2}^{3+}Cr_{0,8}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
1,0	$MgAl_{1,0}Cr_{1,0}O_4$	$Mg_A^{2+} [Al_{1,0}^{3+}Cr_{1,0}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
1,2	$MgAl_{0,8}Cr_{1,2}O_4$	$Mg_A^{2+} [Al_{0,8}^{3+}Cr_{1,2}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
1,4	$MgAl_{0,6}Cr_{1,4}O_4$	$Mg_A^{2+} [Al_{0,6}^{3+}Cr_{1,4}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
1,6	$MgAl_{0,4}Cr_{1,6}O_4$	$Mg_A^{2+} [Al_{0,4}^{3+}Cr_{1,6}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
1,8	$MgAl_{0,2}Cr_{1,8}O_4$	$Mg_A^{2+} [Al_{0,2}^{3+}Cr_{1,8}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
2,0	$MgCr_2O_4$	$Mg_A^{2+} [Cr_B^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$

параметри кристалічної ґратки та інші властивості шпінелі залежать від складу і розподілу катйонів. Хімічні та кристалохімічні формули синтезованих зразків шпінелей приведені в табл. 2.

**3.2. Для характеристики кристалічної структури** отриманих твердих розчинів  $MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4$  проведено розрахунок наступних структурних параметрів: параметра елементарної чарунки ( $a$ ); аніонного параметру ( $u$ ); тетраедричних і октаедричних відстаней ( $\alpha$  і  $\beta$  відповідно); кутів хімічного зв'язку ( $\angle AOB$  і  $\angle BOB$ ); об'єму елементарної чарунки ( $V$ ); X-променевої густини ( $\rho_{XRD}$ ).

**3.3. Йонно-атомні відстані (довжини зв'язків)** та параметр елементарної чарунки є важливими структурними та кристалохімічними характеристиками твердих тіл, знання яких необхідне для інтерпретації фізичних та хімічних властивостей та для прогнозування нових кристалічних речовин. У оксидних шпінелях тетраедрична відстань  $\alpha$  це відстань від центру тетраедричного катйона до центру аніона, а октаедрична відстань  $\beta$  – це відстань від центру октаедричного катйона до центра аніона. Величини  $\alpha$  та  $\beta$  розраховують у відповідності до методики розрахунку йонно-атомних відстаней з урахуванням координації катйонів та аніонів [12]. Для шпінельних твердих розчинів величина ефективної відстані  $\alpha_{\text{еф}}$ ,  $\beta_{\text{еф}}$  обчислюється за рівняннями:

$$\alpha_{\text{еф}} = \frac{\sum n_i \alpha_i}{\sum n_i}; \quad \beta_{\text{еф}} = \frac{\sum n_i \beta_i}{\sum n_i} \quad (8)$$

де  $n_i$  – мольна частка  $i$ -того катйону в тетра- чи октапозиції;  $\alpha_i$  і  $\beta_i$  – йонно-атомні відстані  $i$ -того катйону;  $\sum n_i = 1$  для тетраедрів;  $\sum n_i = 2$  для октаедричних позицій шпінелі. Радіуси та йонно-атомні відстані шпінельформуєчих катйонів приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Радіуси та йонно-атомні відстані шпінельформуєчих катйонів

Йон хімічного перагня	Електронна конфігурація атома	Ефективний йонний радіус, нм [13]	Йонно-атомна відстань катйонів, нм [12]	
			к.ч.=4 ( $\alpha$ )	к.ч.=6 ( $\beta$ )
$Mg^{2+}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	0,057 (к.ч. 4)	0,1938	0,2106
$Al^{3+}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	0,053 (к.ч. 6)	0,1751	0,1903
$Cr^{3+}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	0,061 (к.ч. 6)	0,1828	0,1987

Параметр елементарної чарунки шпінельних зразків розрахований за формулою:

$$a = 1,5396\alpha + 2,6667\beta \quad (9)$$

**3.4. Реальна структура шпінелі** відрізняється від ідеальної, оскільки, внаслідок дії різних чинників (розміри йонів, сила взаємодії між ними), відбувається деформація кристалічної ґратки.

Аніонний параметр показує відхилення реальної структури від ідеальної (для ідеальної шпінелі  $u_{\text{ідеал}} = 3/8$  або 0,375) та розраховується за формулою:

$$u = \frac{\alpha}{a\sqrt{3}} + 0,25 \quad (10)$$

Для реальної структури вноситься поправка  $\delta$ :

$$u = \frac{3}{8} + \delta \quad (11)$$

Враховуючи, що елементарна чарунка шпінелі є кубом, то об'єм елементарної чарунки зразків розраховували за формулою:

$$V = a^3 \quad (12)$$

X-променеву густину  $[\text{кг}/\text{м}^3]$  розраховували за формулою:

$$\rho_{XRD} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot a^3} \quad (13)$$

де  $Z$  – число формульних одиниць (для оксидних сполук з кубичною шпінельною структурою  $Z = 8$ );  $M$  – молекулярна маса зразка,  $\text{кг}/\text{моль}$ ;  $N_A$  – стала Авогадро,  $6,023 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ;  $a$  – параметр комірки, нм.

**3.5. Важливе значення мають кути AOB і BOB**, де A – йон в тетраедричній позиції; B – йон в октаедричній позиції; O – Оксиген. Виходячи з прямолінійної залежності кутів хімічного зв'язку (AOB та BOB) від аніонного параметру  $u$  отримано відповідні наближені рівняння:

$$\angle AOB = -355,6452 \cdot u + 258,4879 \quad (14)$$

$$\angle BOB = 482,2581 \cdot u - 90,8952 \quad (15)$$

**3.6. Встановлено, що для оксидних твердих розчинів**  $(1-x)MgAl_2O_4 - xMgCr_2O_4$  (рис. 4) тетраедрична відстань A-O залишається незмінною ( $\alpha = \text{const} = 0,1938$  нм), оскільки не відбувається заміщення тетраедричних йонів  $Mg^{2+}$  іншими йонами. Октаедрична відстань B-O збільшується зі збільшенням вмісту хрому ( $\beta$  змінюється в межах 0,1903 – 0,1987 нм), оскільки відбувається заміщення октаедричних йонів  $Al^{3+}$  йонами більшого розміру  $Cr^{3+}$  (табл. 3).

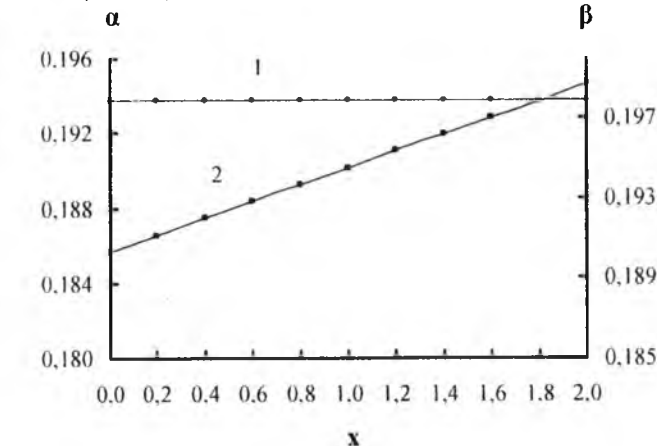


Рис. 4. Тетраедричні та октаедричні йонно-атомні відстані шпінелі в системі  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ : 1 – тетраедрична відстань ( $\alpha$ ); 2 – октаедрична відстань ( $\beta$ ).

**3.7. Параметр елементарної чарунки** (рис. 5) у оксидних твердих розчинах прямолінійно збільшується зі зміною хімічного складу твердого розчину  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ . Видно, що отримані тверді розчини підпорядковані правилу Вегарда [14], відповідно до якого параметр чарунки  $a$  лінійно залежить від складу твердого розчину:  $a(x) = (1-x)a_1 + xa_2$ , де  $a_1$ ,  $a_2$  – параметри елементарних чарунок першого та другого компонентів (у даному випадку  $MgAl_2O_4$  та  $MgCr_2O_4$ ). Виконання правила Вегарда під час ізовалентного заміщення  $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$  свідчить про адекватність прийнятої моделі будови твердого розчину  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ . Параметр елементарної чарунки збільшується лінійно із збільшенням вмісту  $Cr^{3+}$  ( $a$  змінюється в межах 0,8057 – 0,8281 нм). Це зумовлено тим, що відбувається заміщення йону з меншим йонним радіусом  $Al^{3+}$  (0,053 нм) на йон із більшим йонним радіусом  $Cr^{3+}$  (0,061 нм). Це добре узгоджується з тим, що структура твердих розчинів має нормальний розподіл катйонів.

$a$ , нм

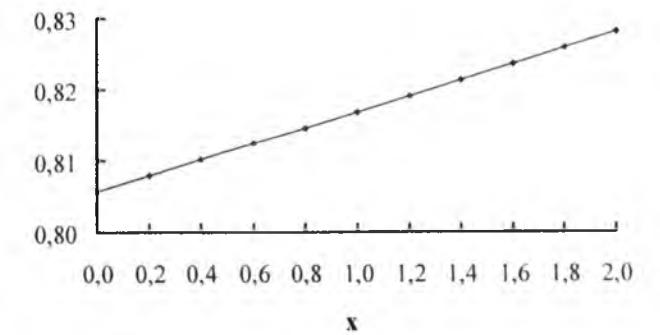


Рис. 5. Залежність параметра елементарної чарунки від вмісту  $Cr^{3+}$ .

**3.8. Для усіх зразків u змінюється в межах** від 0,3889 до 0,3851 (рис. 6), тобто має більші значення, ніж ідеальне ( $u_{\text{ідеал}} = 0,375$ ). З цього випливає, що аніони можуть віддалятися від тетраедрично координованих катйонів вздовж напрямку (111), внаслідок чого об'єм A-позицій збільшується, в той час як об'єм B-позицій стає меншим. Зміна симетрії аніонного оточення впливає на зміну кутів між хімічними зв'язками між катйонами та аніонами.

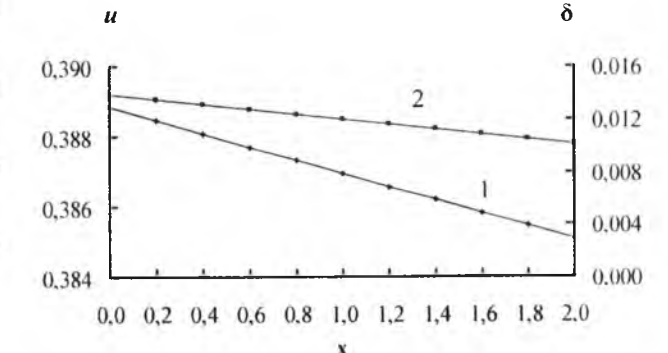


Рис. 6. Залежність аніонного параметру ( $u$ ) та відхилення ( $\delta$ ) від хімічного складу твердого розчину  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ : 1 –  $u$ ; 2 –  $\delta$ .

Такі структурні зміни, в свою чергу, відображаються на властивостях шпінельних матеріалів. Крім того, відповідно до [10], якщо значення  $u > 0,381$ , то шпінель має нормальну структуру, що і спостерігається у випадку всіх наведених зразків. Крім того, нормальність структури шпінелей зумовлена тим, що йон  $Al^{3+}$  є найменшим з усіх тривалентних катйонів, які зустрічаються у шпінелях, а, отже, має перевагу до розташування у В-позиціях. Аніонний параметр  $u$ , який показує на відхилення від ідеальної структури, бо враховує зміщення атомів Оксигену зі своїх ідеальних позицій, та поправка для реальної структури шпінелей  $\delta$  зменшуються, що зумовлено заміщенням йону з меншим йонним радіусом  $Cr^{3+}$  на йон із більшим йонним радіусом  $Al^{3+}$ . Аніонний параметр  $u$  змінюється в межах 0,3889 – 0,3851, а  $\delta$  змінюється в межах 0,0139 – 0,0101.

**3.9. Об'єм кубічної елементарної чарунки шпінелей** змінюється в межах 0,5229 – 0,5678  $nm^3$ . X-промінева густина синтезованих зразків збільшується зі збільшенням вмісту  $Cr^{3+}$  ( $\rho_{XRD}$  змінюється в межах 3606,74 – 4491,55  $kg/m^3$ ) (рис. 7).

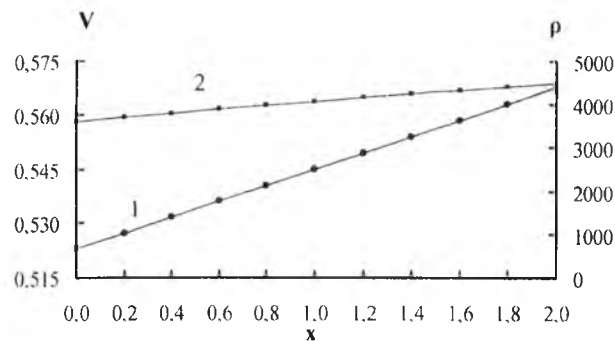


Рис. 7. Залежність об'єму елементарної чарунки (V) та X-проміневої густини ( $\rho_{XRD}$ ) твердих розчинів  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  від вмісту  $Cr^{3+}$  (x): 1 – V; 2 –  $\rho_{XRD}$ .

**3.10. Зі зміною хімічного складу в системі  $MgO - (1-x)Al_2O_3 - xCr_2O_3$**  під час збільшення вмісту  $Cr^{3+}$  кут тетраедричний катйон-Оксиген-октаедричний

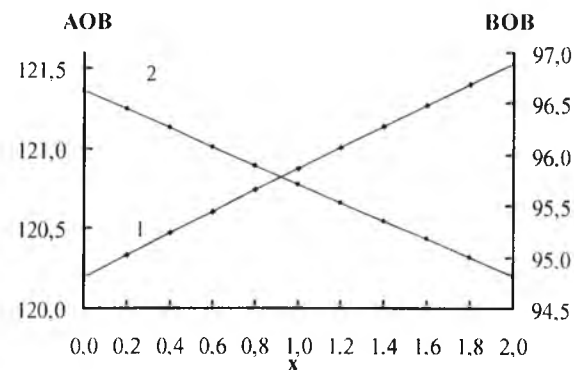


Рис. 8. Кути між хімічними зв'язками в шпінельних твердих розчинах (А – тетраедричний катйон, В – октаедричний катйон, О – Оксиген): 1 –  $\angle AOB$ ; 2 –  $\angle BOB$ .

катйон збільшується ( $\angle AOB = 120,19...^\circ - 121,53...^\circ$ ), а кут октаедричний катйон-Оксиген-октаедричний катйон – зменшується ( $\angle BOB = 96,63...^\circ - 94,82...^\circ$ ) (рис. 8).

**3.11. Параметер елементарної чарунки** зменшується лінійно зі збільшенням аніонного параметра (рис.9).

**3.12. Аналізуючи залежність тетраедричних та октаедричних відстаней від аніонного параметра** (рис. 10) видно, що до значення  $u = 0,3862$  тетраедрична відстань є меншою за значення октаедричної відстані, в той час як при значеннях  $u > 0,3862$  октаедрична відстань зменшується порівняно з тетраедричною. Такі структурні особливості шпінельних твердих розчинів впливатимуть, зокрема, на самодифузію катйонів у кристалічній ґратці, а також на фізико-хімічні властивості шпінельної серії

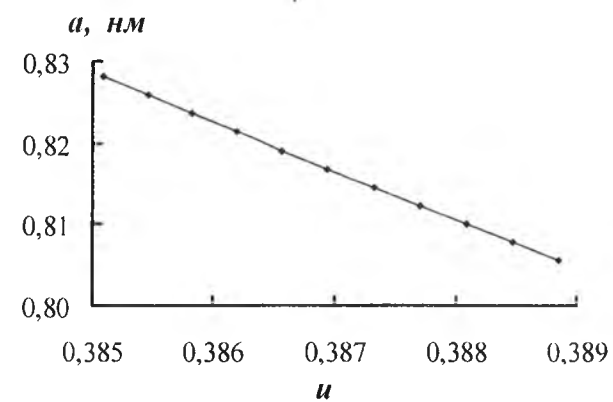
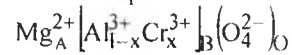


Рис. 9. Залежність параметра чарунки (a) від аніонного параметра  $u$ .

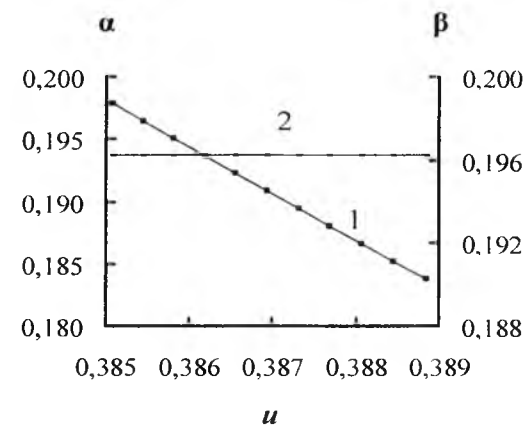


Рис. 10. Залежність тетраедричної ( $\alpha$ ) та октаедричної ( $\beta$ ) відстані від аніонного параметра  $u$ : 1 –  $\alpha$ , 2 –  $\beta$ .

## Висновки

1. Використання системи характеристичних йонно-атомних відстаней дозволило розрахувати кристалохімічні параметри шпінельних сполук  $Mg_A^{2+} [Al_{1-x}^{3+} Cr_x^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$ , синтезованих методом гідрокарбонатного співосадження.

2. Показано правдивість того, що оксидні шпінелі можна використовувати для вивчення зв'язку між радіусами катйонів та різноманітними структурними параметрами.

3. Для шпінельних твердих розчинів алюмінат-хромітів магнію описано кристалохімічні параметри, які визначають атомні взаємодії у шпінельній структурі – параметер чарунки  $a$  та аніонний параметр  $u$ , тетраедричні та октаедричні ефективні відстані та кути між хімічними зв'язками, які визначають їх фізико-хімічні властивості.

**Сіренко Г.О.** – академік Академії технічних наук України, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної і фізичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;  
**Татарчук Т.Р.** – член-кореспондент Академії технічних наук України, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної і фізичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;  
**Мислін М.В.** – студентка 4 курсу Інституту природничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

- [1] G.I. Belyih, V.T. Gritsyina, L.V. Udalova, *Voprosy atomnoy nauki i tehniki*, 85 (3), 101 (2004).
- [2] E.G. Ledovskaya, S.V. Gabelkov, L.M. Litvinenko, D.S. Logvinkov, A.G. Mironova, M.A. Odeychuk, N.S. Poltavtsev, R.V. Tarasov, *Voprosy atomnoy nauki i tehniki*, 15 (1), 160 (2006).
- [3] H. Kojitani, A. Enomoto, S. Tsukamoto, M. Akaogi, H. Miura, H. Yusa, *Journal of Physics*, 215 (4), 012098 (2010).
- [4] H. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, U. Goësele, M. Zacharias, *Nanotechnology*, 17, 5157 (2006).
- [5] A. Saberian, F. Golestani-Fardb, M. Willert-Poradaa, Z. Negahdaria, C. Liebscher, B. Gosslerd, *Ceramics International*, 35 (3), 933 (2009).
- [6] C. Păcurariua, I. Lazăua, Z. Ecsedia, R. Lazăua, P. Barvinschib, G. Mărgineanc, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2–3), 707 (2007).
- [7] K. Prabhakaran, D.S. Patil, R. Dayal, N.M. Gokhale, S.C. Sharma, *Materials Research Bulletin*, 44 (3), 613 (2009).
- [8] Z. Ding, M. Zhang, J. Han, *Bulg. J. Phys.* 30, 152 (2003).
- [9] Z.Z. Ziman, *Osnovi strukturnoyi kristalografii* (Harkiv, HNU imeni V.N. Karazina, 2008).
- [10] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, *J.Am.Ceram.Soc.*, 82 (12), 3279 (1999).
- [11] D.O.Charkin, A.I.Baranov, P.S.Berdonov, *Metodicheskaya razrabotka k praktikumu «Nachala himicheskogo eksperimenta»*, (Moskva, 2007).
- [12] S.S. Lisnyak, M.P. Matkivskiy, I.Y. Perkatyuk, *Ukr. him. zhurn.*, 69 (8), 88 (2003).
- [13] R.D.Shannon, *Acta Crystallogr., Sect A: Found. Crystallogr.*, A32, 751 (1976).
- [14] G.P. Kostikova, Yu.P. Kostikov, *Neorganicheskie materialy*, 29 (8), 1136 (1993).

H.O. Sirenko, T.R. Tatarchuk, M.V. Myslin

## Synthesis and Crystallochemical Study of Spinel $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ Obtained by Co-Precipitation Method

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine  
 Tel. (0342) 77.64.15; (050) 086.73.45, e-mail: tatar\_ch@inbox.ru

The samples of solid solutions  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  (where  $x = 0...2$  by step 0.2) were synthesized by co-precipitation method. Crystal parameters of spinel solid solutions were calculated: cell parameter  $a$ , anion parameter  $u$ , the deviation from the ideal structure  $\delta$ , tetrahedral and octahedral distances  $\alpha$  and  $\beta$ , the volume  $V$  and density of the unit cell, the angles between chemical bonds  $AOB$  and the  $BOB$ . It is shown that  $\alpha$  does not change (0.1938 nm),  $\beta$  varies from 0.1903 – 0.1987 nm; unit cell parameter changes from 0.8057 to 0.8281 nm; anionic parameter that indicates the deviation from the ideal structure varies from 0.3889 to 0.3851;  $\delta$  varies from 0.0139 to 0.0101, the volume of the unit cell changes from 0.5229 to 0.5678  $nm^3$ ; X-ray density varies from 3606.74 to 4491.55  $kg/m^3$ ; angle tetrahedral cation–Oxygen–octahedral cation increases ( $\angle AOB = 120.19...^\circ - 121.53...^\circ$ ), and the angle of the octahedral cation–Oxygen–octahedral cation decreases ( $\angle BOB = 96.63...^\circ - 94.82...^\circ$ ).

**Key words:** magnesium aluminate, spinel, co-precipitation, anion parameter.

УДК 669.621  
4428

ISSN 1729-

Я.А. Криль, П.М. Присяжнюк

## Термодинамічний аналіз сумісності карбіду ніобію зі сталлю Гадфільда при отриманні керметів

Івано-Франківський національний університет нафти і газу

Івано-Франківськ, Україна, вул. Карпатська 15, 76019, (0342) 727177, pavlo1752010@mail.ru

Враховуючи високу зносостійкість сталі Гадфільда в умовах динамічних навантажень вона є перспективним матеріалом для застосування як зв'язки у карбідосталях. Одним із визначальних факторів для вибору тугоплавкого карбідного компоненту карбідосталей є його хімічна стабільність у контакт з металевою фазою. У даній роботі взаємодія між карбідом ніобію та сталлю Гадфільда проаналізована з позиції термодинаміки. Показано, що низька розчинність карбіду ніобію в аустеніті дозволяє отримувати двофазові карбідосталі зі зв'язкою, що зміцнюється.

**Ключові слова:** сталь Гадфільда, карбід ніобію, карбідосталі, рівноважна розчинність.

Стаття поступила до редакції 09.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Для карбідосталей, як і для переважної більшості керметів надзвичайно важливим фактором, що впливає на їх фізико-механічні характеристики є рівень хімічної стабільності на границі кераміка - сталь, який визначається рівноважною термодинамічною сумісністю фаз. Під цим поняттям розуміють відсутність надмірно активної хімічної взаємодії між керамічною та металічною фазами з одного боку та наявність незначної обмеженої розчинності з іншого. При цьому ступінь інтенсивності міжфазової взаємодії відіграє важливу роль як у процесі отримання керметів так і у процесі їх використання. Тому вибір систем "кераміка - марганцева сталь", які характеризуються наявністю міцного міжфазового зв'язку поряд із відсутністю значної хімічної взаємодії на границі фаз, яка викликає суттєві зміни складу вихідних компонентів та, відповідно, їх властивостей у процесі отримання матеріалів методами порошкової металургії.

З метою визначення термодинамічної сумісності фаз застосовують методи рівноважної термодинаміки. Для моделювання фазової рівноваги у багатокомпонентних системах в даний час широко використовується методика описана у роботі [1]. Вона базується на основі того, що діаграма фазової рівноваги є функцією від рівноважних термодинамічних властивостей фаз, що входять у систему. У залежності від значення їх енергій Гіббса встановлюється, які з "конкуруючих" фаз є найбільш стабільними при заданих умовах

(концентрація компонентів у системі, температура, тиск). Отримана методика отримала назву CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams-розрахунок фазових діаграм), і в даний час широко використовується для моделювання фазової рівноваги в багатокомпонентних системах.

За вказаним методом розрахунок термодинамічних властивостей системи проводиться за відомими термодинамічними властивостями її складових фаз, що отримані на основі експериментальних даних в результаті термохімічних та термофізичних досліджень. Основною перевагою вказаного методу є можливість отримання діаграм фазової рівноваги багатокомпонентних систем без проведення трудомістких операцій термічного аналізу шляхом інтерполяції дослідних даних відомих для систем нижчого порядку. Таким чином, за допомогою математичної моделі при відомих параметрах діаграм стану, що містять необхідні компоненти шляхом інтерполяції будуються діаграми стану вищого порядку.

### І. Вибір термодинамічної моделі

Систему NbC-високомарганцева сталь була спрощено представлена у вигляді чотирикомпонентної системи Fe-Nb-Mn-C. Розрахунок термодинамічних властивостей системи проводився за відомими термодинамічними властивостями її складових фаз, отриманих на основі експериментальних результатів термохімічних та

термофізичних досліджень. При цьому використовувалось рівняння вільної енергії ( $G$ ) багатокомпонентної системи, згідно якого вона становить:

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G_i^f, \quad (1)$$

де для  $i$ -ої фази  $G_i^f$  – вільна енергія, Дж,  $n_i$  – число молей, ат. %.

Вільна енергія кожної фази у загальному випадку складається із 4-ох складових:

$$G_i^f = G_i^0 + G_i^{id} + G_i^{mix} + G_i^{mag}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} G_{Fe,Mn,Nb,C} = & (x_{Fe} G_{Fe}^0 + x_{Mn} G_{Mn}^0 + x_{Mn} G_{Mn}^0 + x_C G_C^0) + RT(x_{Fe} \ln X_{Fe} + x_{Mn} \ln X_{Mn} + x_{Nb} \ln X_{Nb} + x_C \ln X_C) + \\ & x_{Fe} x_{Mn} \left[ L_{Fe,Mn}^0 + L_{Fe,Mn}^1 (x_{Fe} - x_{Mn}) + L_{Fe,Mn}^2 (x_{Fe} - x_{Mn})^2 \right] + \\ & x_{Nb} x_{Fe} \left[ L_{Nb,Fe}^0 + L_{Nb,Fe}^1 (x_{Nb} - x_{Fe}) + L_{Nb,Fe}^2 (x_{Nb} - x_{Fe})^2 \right] + \\ & x_{Mn} x_{Nb} \left[ L_{Mn,Nb}^0 + L_{Mn,Nb}^1 (x_{Mn} - x_{Nb}) + L_{Mn,Nb}^2 (x_{Mn} - x_{Nb})^2 \right] + \\ & x_{Fe} x_C \left[ L_{Fe,C}^0 + L_{Fe,C}^1 (x_{Fe} - x_C) + L_{Fe,C}^2 (x_{Fe} - x_C)^2 \right] + \\ & x_{Mn} x_C \left[ L_{Mn,C}^0 + L_{Mn,C}^1 (x_{Mn} - x_C) + L_{Mn,C}^2 (x_{Mn} - x_C)^2 \right] + \\ & x_{Nb} x_C \left[ L_{Nb,C}^0 + L_{Nb,C}^1 (x_{Nb} - x_C) + L_{Nb,C}^2 (x_{Nb} - x_C)^2 \right] + \\ & x_{Fe} x_{Mn} x_{Nb} L_{(Fe,Mn,Nb)}^1 + x_{Fe} x_{Nb} x_C L_{(Fe,Nb,C)}^1 \\ & x_{Fe} x_{Mn} x_C L_{(Fe,Mn,C)}^1 + x_{Nb} x_{Mn} x_C L_{(Nb,Mn,C)}^1. \end{aligned} \quad (3)$$

де  $R$  – універсальна газова стала,  $L_{ij}^m, L_{jk}^m$  – параметри ітерації, Дж/моль,  $x_i$  – концентрація  $i$ -го компоненту ат. %.

Тверді фази: розчини на основі металів та карбідні фази описувались як фази впровадження згідно двох-підграткової моделі Хіллерта-Стаффонсона. Згідно якої кристалічна гратка твердого розчину розглядається як така, що складається із двох підграток одна із яких заповнена атомами металів, а інша атомами вуглецю та вакансіями. Виходячи з цього фази впровадження у системі Fe-Nb-Mn-C відповідають формулі:  $(Fe,Mn,Nb)_b(C,Va)_a$ , де  $Va$  – вакансії (ат. %),  $a$  та  $b$  параметри, що визначають число молей місць у підгратці, які припадають на один моль формульних одиниць фази (для ОЦК гратки:  $a = 1, b = 3$ , для ГЦК гратки:  $a = b = 1$ , для ГЦУ:  $a = 1, b = 0,5$ ). Таким чином, згідно даної моделі енергія Гібса для одного моля формульної одиниці твердої фази у системі Fe-Nb-Mn-C буде:

$$\begin{aligned} G_{Fe,Mn,Nb,C}^f = & x_{Fe} x_C G_{Fe,C}^{id} + x_{Fe} x_{Va} G_{Fe,Va}^{id} + x_{Mn} x_C G_{Mn,C}^{id} + \\ & x_{Mn} x_{Va} G_{Mn,Va}^{id} + x_{Nb} x_C G_{Nb,C}^{id} + x_{Nb} x_{Va} G_{Nb,Va}^{id} + \\ & aRT(x_{Fe} \ln(x_{Fe}) + x_{Mn} \ln(x_{Mn}) + x_{Nb} \ln(x_{Nb})) + \\ & bRT(x_C \ln(x_C) + x_{Va} \ln(x_{Va})) + G^{mag} + G^{mix}. \end{aligned} \quad (4)$$

Де для твердих розчинів згідно підграткової моделі  $G^{mag}$  становить:

де  $G_i^0$  – вільна енергія чистих компонентів;  $G_i^{id}$  – енергія змішування ідеального розчину;  $G_i^{mix}$  – надлишкова вільна енергія (залежно від вибраної моделі);  $G_i^{mag}$  – магнітний вклад у вільну енергію (у випадку кристалічної феромагнітної фази).

Для системи Fe-Nb-Mn-C залежність вільної енергії системи від температури та концентрації компонентів при сталому тиску для рідких фаз описувалась рівнянням:

$$\begin{aligned} G^{mag} = & x_{Fe} x_{Mn} (x_C L_{Fe,Mn,C} + x_{Va} L_{Fe,Mn,Va}) + \\ & x_{Fe} x_{Nb} (x_C L_{Fe,Nb,C} + x_{Va} L_{Fe,Nb,Va}) + \\ & x_{Mn} x_{Nb} (x_C L_{Mn,Nb,C} + x_{Va} L_{Mn,Nb,Va}) + \\ & x_C x_{Va} (x_{Fe} L_{Fe,C,Va} + x_{Mn} L_{Mn,C,Va} + x_{Nb} L_{Nb,C,Va}) + \\ & x_{Fe} x_{Mn} x_{Nb} x_{Va} L_{Fe,Mn,Nb,Va} + x_{Fe} x_{Nb} x_C x_{Va} L_{Fe,Nb,C,Va}. \end{aligned} \quad (5)$$

Для розрахунку вільної енергії за рівняннями (3-5) значення параметрів ітерації ( $L_{ij}^m, L_{jk}^m$ ) для систем, що містять різні комбінації елементів Fe, Mn, Nb та C вибирались на основі термохімічних та термофізичних досліджень наведених у роботах [2-5]. При розрахунках застосовувався програмний модуль для мінімізації вільної енергії багатокомпонентної системи (POLY v.3.32).

### ІІ. Результати та їх обговорення

Розрахована рівноважна розчинність Nb та C у марганцевому аустеніті за вище наведеною моделлю порівнювалась з експериментальними даними [6]. Узагальнене емпіричне рівняння виведене на основі експериментальних даних справедливе для діапазону температур 1050 – 1150 °C має вигляд:

$$\log[\%Nb][\%C] = -7970/T + 3.31 + (1371/T - 0.900)[\%Mn] - (75/T - 0.0504)[\%Mn]^2 \quad (6)$$

Криві отримані розв'язком формули відносно температури та прирівняні, до значень температур 1100 °C та 1150 °C, які дозволяють отримати пропорцію між розчиненим Nb та C в аустеніті порівнювались із розрахованими лініями фазової рівноваги на межі A-(A+NbC) у багатих залізом кутах фрагментах ізотермічних січень чотирикомпонентної системи Fe-Nb-Mn-C при масовому співвідношенні Fe до Mn, що відповідає вмісту 13 мас. % Mn в аустеніті (рис. 1).

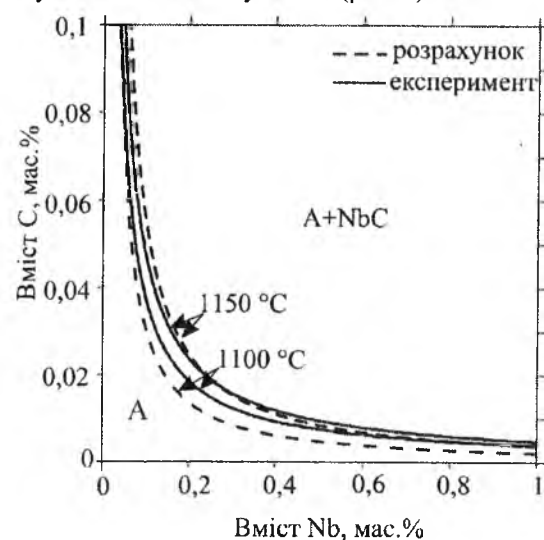


Рис. 1. Порівняння розрахованих та експериментальних даних [6] розчинності NbC в аустеніті (13 мас. % Mn).

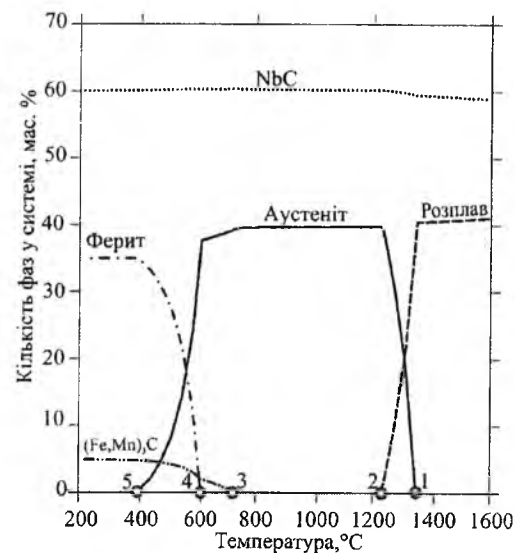


Рис. 2. Залежність рівноважної кількості фаз від температури (60 об. % NbC решта сталь (13 мас. % Mn)).

із застосуванням підграткової моделі (для фаз впровадження) описують закономірності отримані на основі експериментальних досліджень з достатньо високою точністю. Це створює передумови для розширення температурного та концентраційного діапазону розрахунку ліній фазової рівноваги при співвідношенні компонентів близьких до умов, які відповідають карбідосталлям NbC-сталь Гафільда марки 110Г13Л (далі Г13). Для відповідності умовам отримання керметів шляхом просочування попередньо сформованого каркасу із порошку NbC (тиск пресування ~ 300 МПа) його кількість приймалась 60 об. % (решта сталь), вміст вуглецю та марганцю у сталі приймався 1 та 13 мас. % відповідно. Таким чином, елементний склад було прийнято (мас. %) : 0,6×(88,66 Nb + 11,34 C) + 0,4×(86 Fe + 13 Mn + 1 C). Виходячи з цього при розрахунках було вибрано співвідношення елементів у системі (мас. %): Nb-53,2; C-7,2; Fe-34,4; Mn-5,2.

Результати розрахунків кількості фаз (рис. 2) показують, що при температурі 200 °C система складається, фериту (~35 мас. %), та незначної кількості карбіду цементитного типу (Fe,Mn)<sub>3</sub>C (~5 мас. %). Підвищення температури до ~ 400 °C призводить до появи аустеніту, при подальшому нагрівання до ~ 700 °C існує двофазова область (A+NbC), яка існує у широкому температурному інтервалі ~ 500 °C (до ~ 1200 °C). Подальше підвищення температури викликає появу рідкої фази за рахунок плавлення аустеніту у діапазоні температур ~ 1200 °C ... ~ 1380 °C.

Результати розрахунків рівноважного елементного складу фаз (рис. 3) показують, що підвищення температури у двофазовій області (A+NbC) від 700 до 1200 °C призводить до зниження розчинності Mn в NbC (та відповідно збагачення аустеніту марганцем), при цьому кількість

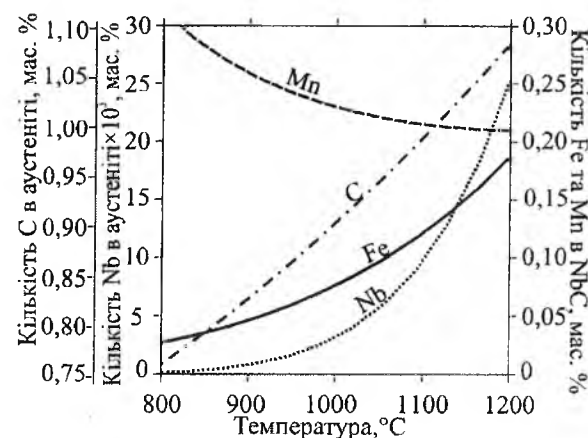


Рис. 3. Залежність рівноважного елементного складу фаз від температури (60 об. % NbC решта сталь 13 мас. % Mn) у двофазовій області – (A+NbC).

розчиненого Fe у NbC та Nb і C в аустеніті збільшується.

Відповідно до розрахованого елементного складу фаз за температури 1200 °C (близько до лінії солідус системи) вміст Fe ~ 85,8 мас. %, Mn ~ 12,7 мас. % та C ~ 1,05 мас. % в аустеніті відповідає здатному до наклепу марганцевому аустеніту сталі Гафільда, (визначених ГОСТом для сталі марки 110Г13Л). Максимальна кількість розчиненого Nb в аустеніті у температурному діапазоні до 1200 °C незначна ~ 0,025 мас. % (при 1200 °C), така кількість не може спричинити значні зміни властивостей марганцевого аустеніту.

## Висновки

1. Методом CALPHAD проаналізовано характер взаємодії у системі NbC-Г13 для компонентного складу та температур, які відповідають умовам

отримання карбідосталей.

2. Встановлено, що у системі NbC-Г13 характер перерозподілу елементів між карбідною та металеву фазами в умовах близьких до рівноваги не створює передумов до втрати властивостей компонентів (зниження здатності аустеніту до наклепу та мікротвердості NbC).
3. Показано, що отримання двофазових матеріалів (A+NbC) у системі NbC-Г13, можна забезпечити шляхом аустенізації зв'язки карбідосталей за температур 800 ÷ 1200 °C та наступним швидким охолодженням.

**Криль Я.А.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри зносостійкості та відновлення деталей;  
**Присяжнюк П.М.** – асистент кафедри зносостійкості та відновлення деталей.

- [1] I. Kaufman, Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals. (Academic Press, New York, 1970).
- [2] A. Dinsdale, Calphad 15, 317 (1991).
- [3] A.V. Khvan, Calphad 39, 62 (2012).
- [4] W. Huang, Met. Trans. A 22(9), 1911 (1991).
- [5] W. Huang, Met. Trans. A 21, 2115 (1990).
- [6] S. Koyama, T. Ishii, K. Narita, J. Japan Inst. Metals 35(11), 1089 (1971).

Ya.A. Kryl', P.M. Prysyzhnyuk

## Thermodynamic Analysis of Compatibility of Niobium Carbide with Hadfield Steel for Cermets Development

Hadfield steel due to its high wear resistance under impact conditions is currently being considered as perspective material for using as a binder phase in carbide – steels. One of the key factors in the selection of a refractory carbide component of carbide – steels is its chemical stability with respect to metal phase. In this study, chemical interactions between niobium carbide and Hadfield steel, were analyzed from thermodynamic considerations. It is shown that niobium carbide due to its low limited solubility in manganese austenite determines the structure of the two-phase steels with hardenable binder.

**Keywords:** Hadfield steel, niobium carbide, carbide-steels, equilibrium solubility.



PACS 61.43.Gt; 66.20.Fj; 83.80.Hj

ISSN 1729-4428

І.Ф. Миронюк<sup>1</sup>, В.І. Мандзюк<sup>1</sup>, Н.А. Безрука<sup>1</sup>, Є.П. Воронін<sup>2</sup>,  
О.В. Гончарук<sup>2</sup>, В.М. Огенко<sup>3</sup>

## Реологічні властивості суспензій органокремнеземів із різним співвідношенням силанольних та триметилсилільних груп

<sup>1</sup>ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника", вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, [myrif@rambler.ru](mailto:myrif@rambler.ru)

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйки НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

<sup>3</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, проспект Академіка Палладіна, 32 34, Київ-142, 03680, Україна

У роботі досліджено реологічні властивості водних суспензій органокремнеземів із різним співвідношенням силанольних та триметилсилільних груп. З'ясовано, що заміщення 50% силанолів поверхні пірогенного SiO<sub>2</sub> на (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-групи супроводжується зменшенням коефіцієнта гідрофільності високодисперсного матеріалу з 2.0 до 1.4. Однак прищеплені групи суттєво змінюють розподіл електростатичного потенціалу на поверхні SiO<sub>2</sub>. В околі атомів Si прищеплених груп утворюються ділянки з негативним потенціалом.

Суспензії модифікованих кремнеземів демонструють вищу рівноважну в'язкість у порівнянні із суспензіями базового кремнезему. Високодисперсні частинки не втрачають загущуючої здатності навіть при руйнуванні їх фрактальної структури ультразвуковим полем.

Нові реологічні властивості модифікованого кремнезему обумовлені домінуванням на його поверхні ділянок з негативним електростатичним потенціалом, який знижує міжчастинкову взаємодію в суспензії та збільшує взаємодію поверхні з молекулами водного середовища.

**Ключові слова:** високодисперсний кремнезем, суспензія, в'язкість дисперсій, електростатичний потенціал, силанольні групи.

Стаття поступила до редакції 08.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Високодисперсний кремнезем, якого в промислових умовах одержують спалюванням кремнієвих речовин (SiCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>) в полум'ї, широко використовується як наповнювач полімерних матеріалів і загущувач рідких середовищ [1, 2]. Для кращого змочування кремнезему неполярними рідинами його поверхню модифікують, прищеплюючи органічні або кремнійорганічні групи [3]. Суспензії олеофільних кремнеземів в органічних середовищах реологічно стабільні і характеризуються покращеними структурно-механічними властивостями [4].

Однак у водному середовищі частинки пірогенного SiO<sub>2</sub> ведуть себе як ліофобні золі, для яких характерними є слабка взаємодія дисперсної фази і дисперсійного середовища та сильне міжчастинкове злипання.

Відомі методи, які традиційно використовуються для запобігання коагуляції ліофобних золів, базуються на електростатичному відштовхуванні

частинок при наявності на їх поверхні подвійного електричного шару йонів, утворенні на поверхні дисперсної фази сольватованих шарів із молекул дисперсійного середовища або молекул чи йонів стабілізатора та стабілізації колоїду адсорбованими шарами (плівками) поверхнево-активних або високомолекулярних речовин [5, 6].

Низька кінетична та седиментаційна стійкість водних суспензій кремнезему в значній мірі пов'язана з наявністю на поверхні частинок ділянок із позитивним та негативним електростатичним потенціалом (ЕСП), локалізованих відповідно в околі атомів Si та OH-груп [2]. Для зменшення міжчастинкової взаємодії та покращення реологічних властивостей суспензій SiO<sub>2</sub> необхідно забезпечити домінування негативного ЕСП на поверхні кремнезему.

Суттєвих змін у розподілі ЕСП зазнає поверхня пірогенного кремнезему при послідовному заміщенні її силанолів (гідроксилів) на триметилсилільні (ТМС) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-групи [7, 8]. Результати моделювання будови низки кластерів поверхні кремнезему методами квантової хімії показали, що на початкових

етапах силілювання SiO<sub>2</sub> гідрофільність поверхні зростає внаслідок утворення ділянок із негативним ЕСП якраз в околі атомів Si прищепленої ТМС-групи.

Отже, в даній роботі ми ставили завдання з'ясувати вплив прищеплених ТМС-груп на гідрофільність пірогенного продукту та дослідити реологічні властивості водних суспензій модифікованого кремнезему.

### I. Одержання високодисперсних матеріалів, суспензій та методи дослідження їх властивостей

Пірогенний кремнезем марки ПК-300 використовувався як базовий матеріал для хемосорбції на його поверхні ТМС-груп. Даний продукт вироблений на Калуському дослідно-експериментальному заводі Інституту хімії поверхні імені О.О. Чуйки НАН України. Його питома поверхня S<sub>в</sub> становила 302 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, а концентрація вільних силанольних (гідроксильних) груп – 0,8 ммоль г<sup>-1</sup>.

Прекурсором-модифікатором для синтезу органокремнеземів із різним співвідношенням силанольних та ТМС-груп служив триметилетоксисилан (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (ТМЕС).

Модифікування пірогенного продукту здійснювали в оснащеному мішалкою скляному лабораторному реакторі. При швидкості перемішування ~ 300 ± 500 об. хв<sup>-1</sup>, коли високодисперсний кремнезем переходив у псевдозріджений стан, у реактор малими порціями (1-2 краплі в секунду) подавали розраховану кількість модифікатора і здійснювали нагрівання реактора до необхідної температури. Для зниження температури хемосорбційного процесу у реактор додавали незначну кількість оцтової кислоти, яка виконувала роль каталізатора.

Синтез органокремнезему здійснювали при температурі 150 ± 160°C впродовж 3 годин. Модифікований продукт вивантажували з реактора і додатково нагрівали у сушильній шафі при температурі 300°C впродовж 2 годин для повного вилучення із порошкового матеріалу побічних продуктів реакції і сорбованих молекул оцтової кислоти.

Кількість силанолів та ТМС-груп на поверхні SiO<sub>2</sub> контролювали методом ІЧ-спектроскопії, використовуючи спектрофотометр Specord M-80 (Карл Цейс, Йена, Німеччина). Ступінь модифікування SiO<sub>2</sub> θ у відсотках визначали за співвідношенням оптичної густини смуги поглинання вільних силанольних груп 3750 см<sup>-1</sup> у спектрі модифікованого та базового кремнеземів за формулою:

$$\theta = 100 \left( 1 - \frac{D}{D_0} \right), \quad (1)$$

де D<sub>0</sub> та D – площа під контуром смуги поглинання 3750 см<sup>-1</sup> відповідно у вихідному і модифікованому SiO<sub>2</sub>.

Гідрофільність базового та модифікованого кремнеземів визначали за методом П. Ребіндера. Для

цього вимірювали питому теплоту змочування поверхні досліджуваного матеріалу полярним і неполярним розчинниками та аналітично розраховували коефіцієнт гідрофільності β за формулою:

$$\beta = \frac{Q_w}{Q_d}, \quad (2)$$

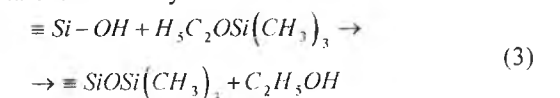
де Q<sub>w</sub> – питома теплота змочування поверхні водою, Q<sub>d</sub> – питома теплота змочування поверхні деканом. Теплоти змочування досліджуваних матеріалів вимірювали диференціальним калориметром ДАК-1, який за конструкцією близький до калориметра Кальве [9]. Перед вимірюванням зразок порошкового матеріалу вакуумували в скляній ампулі і нагрівали впродовж 2 годин при температурі 150°C для вилучення сорбованої води. Ампулу запакували і розміщували в комірці калориметра, наповненій водою або деканом. У ній після розламування ампули відбувався процес змочування. Виділення теплоти реєструвалося термочутливим датчиком і з допомогою аналогово-цифрового перетворювача записувалося в пам'яті комп'ютера. Калібрування приладу здійснювали за відомим тепловим ефектом розчинення KCl у водному середовищі при температурі 20°C (18,6 ± 0,012 кДж·моль<sup>-1</sup>).

Водні суспензії на основі базового кремнезему та органокремнеземів отримували двома способами. За першим способом порошковий матеріал і дистильовану воду змішували в електричному міксері при швидкості обертання вала 200 об. хв<sup>-1</sup>. Тривалість змішування становила 5 хвилин. Другий спосіб від першого відрізнявся лише тим, що на суспензію, одержану механічним перемішуванням, накладали ультразвукове поле із частотою 20 – 24 кГц та густиною звукової енергії 40 – 50 Вт·дм<sup>-3</sup>. Тривалість озвучування суспензії становила 5 хвилин.

Реологічні властивості суспензій кремнезему та органокремнеземів досліджувались з використанням ротаційного віскозиметра "Rheotest 2.1" (VEB MLW Prüfgerate-Werk Medingen Sitz Fretital, Німеччина) в діапазоні швидкостей зсуву від 0,1 до 1312 с<sup>-1</sup> при температурі 20°C.

### II. Результати експерименту та їх обговорення

Заміщення силанолів поверхні пірогенного кремнезему на (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-групи в реакції за участю триметилетоксисилану



широко використовується для гідрофобізації високодисперсного матеріалу.

Якісну та кількісну оцінку хімічного стану поверхні модифікованих кремнеземів можна здійснити за їх ІЧ-спектрами (рис. 1).

Бачимо, що в результаті хемосорбції ТМЕС інтенсивність смуги вільних гідроксильних груп при 3752 см<sup>-1</sup> зменшується. Одночасно у спектрі виникають

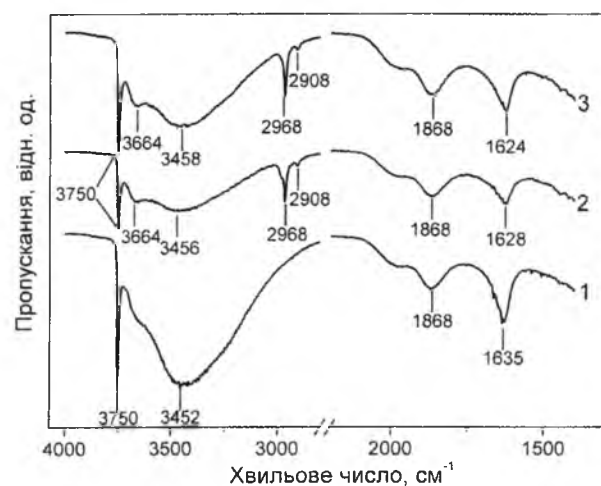


Рис. 1. ІЧ-спектри базового (1) та модифікованих кремнеземів із ступенем заміщення силанолів на ТМС-групи 30 % (2) і 50 % (3).

де  $\eta$  – коефіцієнт в'язкості (або в'язкість).

Структуровані дисперсії кремнезему не підпорядковуються законам Ньютона. В'язкість їх не є сталою і залежить від напруги зсуву [12].

На рис. 2-4 приведені залежності ефективної в'язкості суспензій дослідних зразків кремнезему від градієнта швидкості зсуву  $\eta = f(\dot{\gamma})$  та від тривалості її вимірювання  $\eta = f(\tau)$  ( $\dot{\gamma} = 1312 \text{ c}^{-1}$ ).

За гістерезисом гілки графічної залежності ефективної в'язкості суспензії в режимі збільшення градієнта швидкості зсуву та гілки залежності ефективної в'язкості, отриманої в режимі зменшення градієнта швидкості зсуву, можна оцінювати тиксотропні властивості дисперсій.

Наведені в табл. 2 значення рівноважної ефективної в'язкості суспензій базового кремнезему ПК-300 та органокремнеземів ПК-30 ТМС і ПК-50 ТМС при  $\dot{\gamma} = 1312 \text{ c}^{-1}$  засвідчують, що їх в'язкість за різних концентрацій дисперсної фази зростає в ряду ПК-300 < ПК-28 ТМС < ПК-47 ТМС.

Така поведінка прослідковується в дисперсіях, одержаних як механічним перемішуванням, так і з використанням ультразвукового поля. Суспензії із вмістом 7,5 % органокремнезему при максимальному градієнті швидкості зсуву демонструють у 1,2 ÷ 1,4 рази вищу рівноважну в'язкість у порівнянні із суспензією базового кремнезему.

Значення початкової в'язкості 7,5 % суспензій базового та модифікованих кремнеземів при  $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ c}^{-1}$  (табл. 3) несуттєво зменшуються при збільшенні ступеня заміщення силанолів на ТМС-групи.

Суспензії дослідних зразків  $\text{SiO}_2$ , одержані з використанням ультразвукового поля, за реологічними властивостями відрізняються від суспензій, одержаних механічним змішуванням компонентів. Зокрема, після озвучення суспензії, що містить 7,5 % базового кремнезему, її початкова в'язкість зменшується з 1570 до 2,2 мПа·с (табл. 3). Однак зовсім інший вплив має ультразвукове поле на суспензії модифікованих кремнеземів. Дія ультразвуку не приводить до зниження початкової в'язкості суспензії з аналогічним вмістом органокремнезему ПК-50 ТМС (рис. 4, б). Причому при максимальному градієнті швидкості зсуву ( $\dot{\gamma} = 1312 \text{ c}^{-1}$ ) її в'язкість становить 27,2 мПа·с. За даних умов в'язкість суспензії базового кремнезему рівна 2,8 мПа·с. При зменшенні градієнта швидкості зсуву від 1312 до  $0,1 \text{ c}^{-1}$  коагуляційна структура озвученої суспензії відновлюється на 100 % (рис. 4, б), а суспензія базового кремнезему таку здатність незворотно втрачає (рис. 2, б).

Таблиця 1

Теплоти змочування дослідних зразків базового та модифікованих кремнеземів водою і деканом та значення їх коефіцієнта гідрофільності

Зразок	Питома поверхня $S_m$ , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Ступінь заміщення силанолів на ТМС-групи	Теплота змочування		Теплота змочування		$\beta$
			$Q_w$ , $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	$\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	$Q_d$ , $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	$\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	
ПК-300	302	0	48	0,16	22	0,073	2,0
ПК-30 ТМС	302	30	39	0,13	24,5	0,081	1,6
ПК-50 ТМС	302	50	33	0,11	24	0,079	1,4

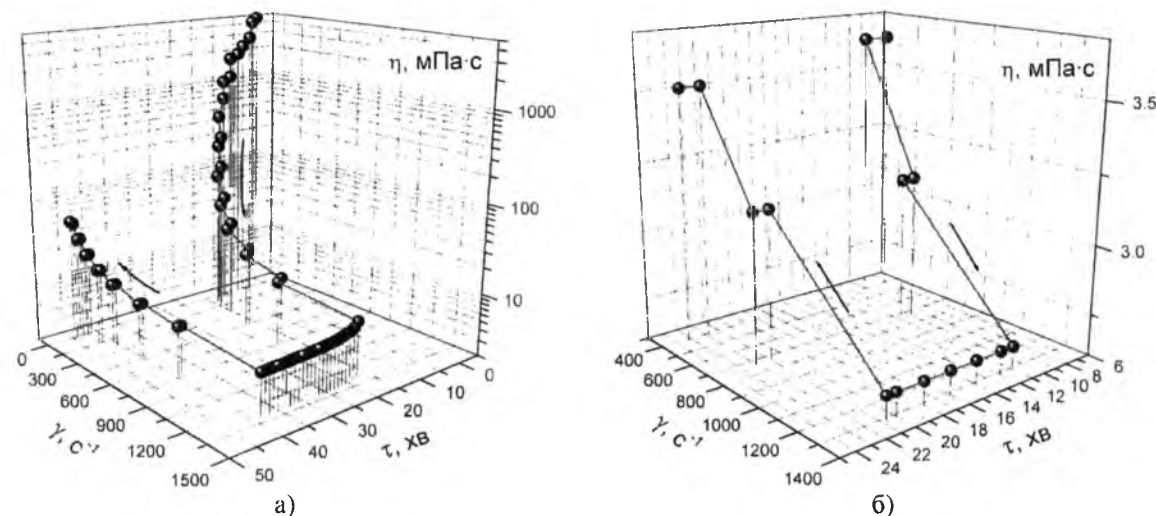


Рис. 2. Реограми 7,5 % суспензій базового кремнезему ПК-300, одержаних механічним змішуванням (а) та з використанням ультразвукового поля (б).

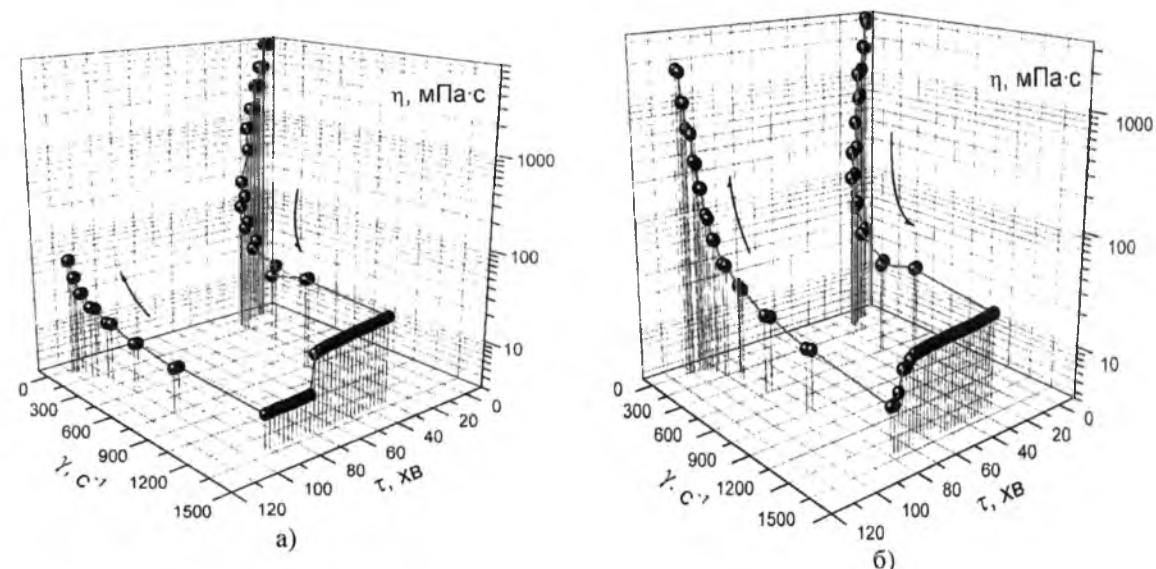


Рис. 3. Реограми 7,5 % суспензій базового кремнезему ПК-30 ТМС, одержаних механічним змішуванням (а) та з використанням ультразвукового поля (б).

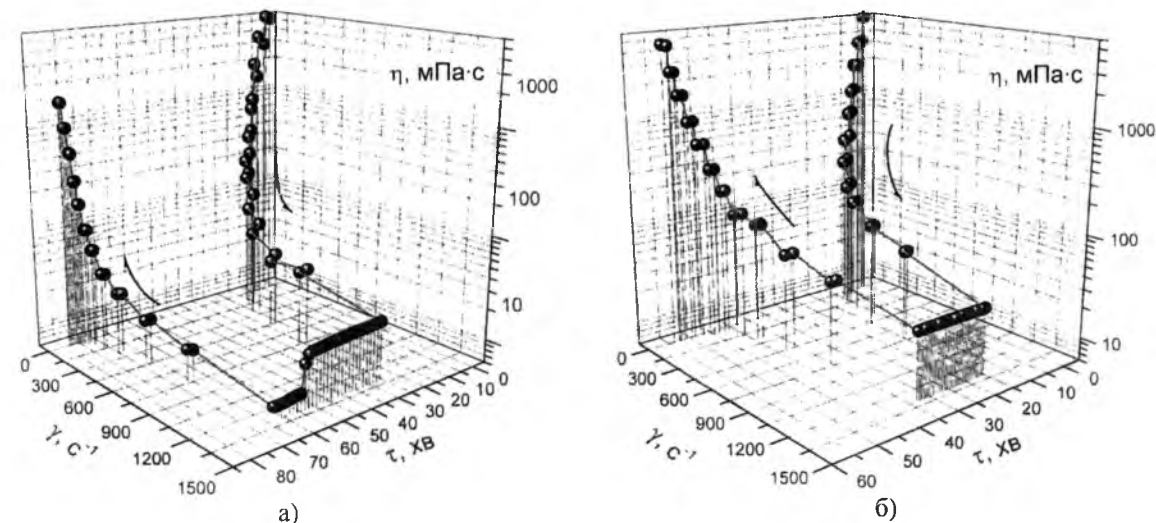


Рис. 4. Реограми 7,5 % суспензій базового кремнезему ПК-50 ТМС, одержаних механічним змішуванням (а) та з використанням ультразвукового поля (б).

Таблиця 2

Рівноважна ефективна в'язкість суспензій дослідних зразків SiO<sub>2</sub> при максимальному градієнті швидкості зсуву 1312 с<sup>-1</sup>

Спосіб одержання суспензії	Масовий вміст SiO <sub>2</sub> у суспензії (%) та її рівноважна в'язкість (мПа·с)					
	ПК-300		ПК-30 ТМС		ПК-50 ТМС	
	5	7,5	5	7,5	5	7,5
Механічне змішування	3,7	5,9	4,0	7,2	5,3	8,2
Накладання ультразвукового поля	1,8	2,8	3,8	8,7	5,3	27,2

Таблиця 3

Початкова в'язкість суспензій базового кремнезему та органокремнеземів

Спосіб одержання суспензії	Масовий вміст SiO <sub>2</sub> у суспензії (%) та її рівноважна в'язкість (мПа·с)					
	ПК-300		ПК-30 ТМС		ПК-50 ТМС	
	5	7,5	5	7,5	5	7,5
Механічне змішування	170	1570	103	1550	24	1440
Накладання ультразвукового поля	1,8	2,2	48	1190	18	1440

Спостереження за зміною консистентного стану суспензій дослідних зразків SiO<sub>2</sub> при їх тривалому зберіганні виявили, що рідка суспензія, яка містить 7,5 % кремнезему ПК-300, за 10 діб перетворюється в твердий гель. За цей же час рідка суспензія з аналогічним вмістом органокремнезему ПК-50 ТМС набуває стану м'якої пасти (табл. 4). Одержані механічним способом суспензії з 5 % вмістом базового чи модифікованого кремнезему при зберіганні розшаровуються внаслідок седиментації дисперсної фази, тоді як озвучені суспензії залишаються стабільними і частинки в них не виявляють схильності до коагулювання та седиментації.

Нові властивості модифікованого кремнезему обумовлені саме прищепленими ТМС-групами. Вивчаючи будову низки кластерів, що моделюють найхарактерніші ділянки поверхні гідроксильованого, повністю триметилсилільованого кремнезему, а також поверхні із змінною кількістю гідроксильованих та ТМС-груп, напівемпіричним методом квантової хімії [7, 8], ми з'ясували, що на початкових етапах силілювання поверхні її гідрофільність

зростає. На це вказує утворення області негативних значень ЕСП, локалізованої в околі атомів кремнію прищепленої ТМС-групи [7]. Однак збільшення кількості ТМС-груп у кластері приводить до зменшення розмірів області негативних значень потенціалу і появи максимуму позитивного потенціалу, локалізованого в околі гідроксильованого атома кремнію, що характерно також для повністю триметилсилільованої поверхні SiO<sub>2</sub> [13].

У розподілі ЕСП на поверхні гідроксильованого кластера Si<sub>24</sub>O<sub>56</sub>(OH)<sub>12</sub>(Si\*)<sub>24</sub>, де Si\* – псевдоатоми кремнію, що компенсують відсутність об'ємної фази (рис. 5), можна виявити, що поблизу атомів кремнію локалізовані ділянки з позитивним ЕСП 100-400 кДж·моль<sup>-1</sup>, а в околі силанольних груп містяться ділянки з негативним потенціалом 10-65 кДж·моль<sup>-1</sup>. Однак вже в кластері, що містить одну ТМС-групу (рис. 6), деякі ділянки з позитивним ЕСП зникають, а при цьому виникають ділянки з негативним потенціалом величиною 60 та 113 кДж·моль<sup>-1</sup>. Очевидно, що у випадку домінування на поверхні органокремнезему ділянок з негативним ЕСП

Таблиця 4

Властивості суспензій базового кремнезему та органокремнеземів після 10 діб зберігання

Властивості суспензії після 10 діб зберігання	масовий вміст SiO <sub>2</sub> у суспензії (%) та спосіб її одержання					
	ПК-300		ПК-30 ТМС		ПК-50 ТМС	
	5	7,5	5	7,5	5	7,5
Механічне змішування						
Консистентний склад	рідина	твердий гель	рідина	пластична маса	рідина	пластична маса
Схильність до розшарування	осад 86 об. %	не розшар.	осад 77 об. %	не розшар.	осад 74 об. %	не розшар.
Накладання ультразвукового поля						
Консистентний склад	рідина	твердий гель	рідина	пластична маса	рідина	пластична маса
Схильність до розшарування	не розшар.	не розшар.	не розшар.	не розшар.	не розшар.	не розшар.

міжчастинкова кулонівська взаємодія в суспензії зменшується, а по відношенню до полярних молекул води зі сторони поверхні виникає далеко діюче силове поле, яке забезпечує їх зв'язування. Домінування позитивного потенціалу настає при  $\theta \approx 80$  %, коли поверхня стає гідрофобною. Частинки такого органокремнезему не змочуються водою, однак позитивний потенціал змушує їх прилипати і рівномірно розподілятися на поверхні води. Дане явище використали автори [14] для одержання порошкової форми води, яку ще називають "сухою водою".

Утрату в'язкості суспензій базового кремнезему після дії ультразвукового поля ми пов'язуємо з руйнуванням фрактальної структури частинок SiO<sub>2</sub>. Приведені на рис. 7 зображення частинок пірогенного кремнезему засвідчують, що вони мають вигляд мережива, сформованого з двомірних ланцюжкових та розгалужених трьохмірних фрактальних структур. Такий морфологічний стан частинок кремнезему обумовлений швидким перебігом структуроутворюючих процесів під час їх газофазного синтезу [15, 16]. Утворені в полум'ї дуже дрібні сферичні частинки діаметром 7-12 нм намагаються зменшити свою вільну поверхневу енергію. У цьому їм сприяє турбулентність реакційного середовища, яка посилює дифузійні процеси й обумовлює коагуляцію первинних частинок, та

висока температура, що приводить до їх спікання (рис. 7). Відсутність дифракційних рефлексів на електронограмі, приведений в нижньому лівому куті рис. 7, а, вказує на аморфний стан матеріалу. Характерно, що утворення лінійних (нитковидних) фрагментів структури відбувається за участю дрібномасштабних вихорів типу "торнадо", а їх розгалужена форма виникає в момент їх трансформації у вихори меншого масштабу [15]. Можна не сумніватися, що в результаті інтенсивного перемішування суспензій, а особливо при кавітаційних процесах внаслідок дії ультразвукового поля, відбувається руйнування структури частинки і, як наслідок, втрачається їх загущуюча здатність.

Утворення твердого гелю при зберіганні суспензії кремнезему ПК-300 засвідчує перехід системи із вільнодисперсного стану (золю) у зв'язанодисперсний (гель). Фрактальна будова частинок SiO<sub>2</sub> полегшує утворення коагуляційних структур, оскільки на кінцях анізотричних частинок (голки, нитки) менш гідратовані і не захищені від злипання. Негативний ЕСП на поверхні органокремнеземів захищає частинки в суспензії від злипання, тому вони утворюють менш міцні коагуляційно-тиксотропні структури за рахунок сил, що відповідають далекому потенціальному мінімуму на залежності сумарної енергії взаємодії частинок від відстані між ними.

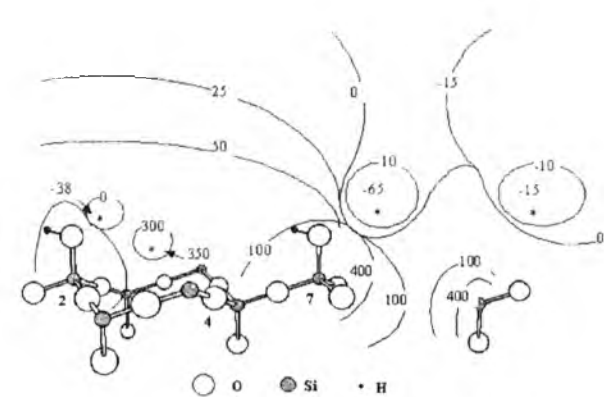


Рис. 5. Профілі ЕСП (в кДж·моль<sup>-1</sup>) кластеру, що моделює гідроксильовану поверхню кремнезему [7].

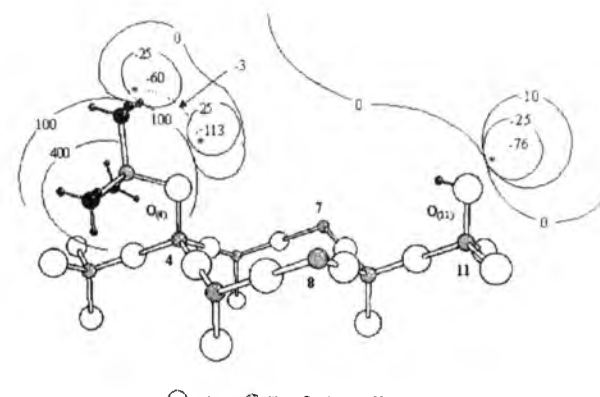


Рис. 6. Профілі ЕСП (в кДж·моль<sup>-1</sup>) кластеру, що містить гідроксильну та триметилсилільну групи [7].

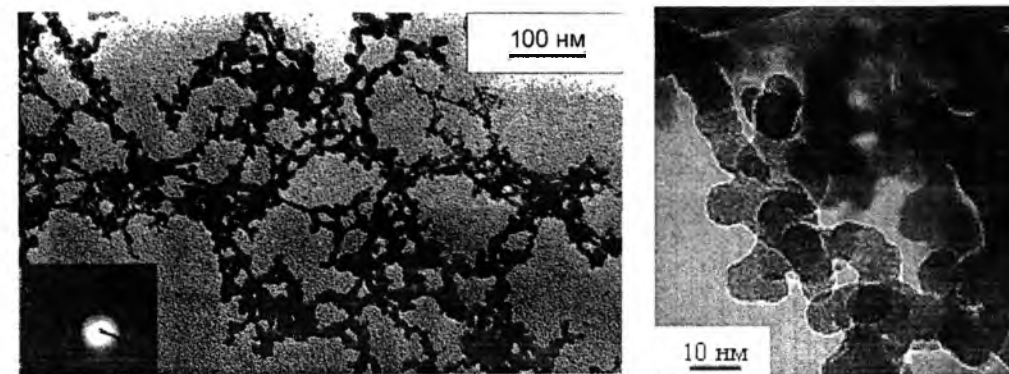


Рис. 7. Зображення частинок пірогенного кремнезему з питомою поверхнею 302 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> (у нижньому лівому куті зображення (а) приведена електронограма матеріалу).



## Висновки

Проведені дослідження дозволили з'ясувати, що заміщення 50 % силанолів поверхні пірогенного SiO<sub>2</sub> на (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-групи супроводжується зменшенням коефіцієнта гідрофільності високодисперсного кремнезему з 2,0 до 1,4. Прищеплені групи різко змінюють розподіл ЕСП на поверхні модифікованого продукту, в результаті чого в околі атомів Si ТМС-груп утворюються ділянки з негативним потенціалом.

Суспензії із 7,5 мас. % вмістом органокремнезему при максимальному градієнті швидкості зсуву демонструють у 1,2 ÷ 1,4 рази вищу рівноважну в'язкість у порівнянні із суспензією базового кремнезему. Дія ультразвукового поля на суспензію немодифікованого кремнезему проводить до зменшення її початкової в'язкості з 1570 до 2,2 мПа·с. Така поведінка суспензії пов'язана з руйнуванням фрактальної структури частинок SiO<sub>2</sub>. Водночас руйнування структури частинок модифікованого кремнезему не впливає на його загущуючу здатність. В'язкість суспензії після дії ультразвуку не змінюється і становить 1440 мПа·с.

При зменшенні градієнта швидкості зсуву від 1312 до 0,1 с<sup>-1</sup> порушена коагуляційна структура озвученої суспензії органокремнезему відновлюється на 100 %, а суспензія базового кремнезему таку

здатність незворотно втрачає.

Нові реологічні властивості модифікованого кремнезему обумовлені домінуванням на його поверхні ділянок з негативним ЕСП. Саме негативний потенціал поверхні знижує міжчастинкову взаємодію суспензії та водночас збільшує взаємодію поверхні з молекулами водного середовища.

**Миرونюк І.Ф.** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної та аналітичної хімії;  
**Мандзюк В.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;  
**Безрука Н.А.** – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії;  
**Воронін Є.П.** – кандидат хімічних наук, завідувач лабораторії модифікування поверхні дисперсних оксидів;  
**Гончарук О.В.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;  
**Огенко В.М.** – доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник.

I.F. Myronyuk<sup>1</sup>, V.I. Mandzyuk<sup>1</sup>, N.A. Bezruka<sup>1</sup>, Ye.P. Voronin<sup>2</sup>,  
O.V. Goncharuk<sup>2</sup>, V.M. Ogenko<sup>3</sup>

## The Rheological Properties of Organosilica Suspensions with Different Ratio of Silanol and Trimethylsilyl Groups

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, [myrif@rambler.ru](mailto:myrif@rambler.ru)

<sup>2</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

<sup>3</sup>I.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, 32-34 Acad. Palladina Ave., Kyiv, 03680, Ukraine

The rheological properties of water organosilica suspensions with different ratio of silanol and trimethylsilyl groups are investigated in the article. It is set that substitution of 50 % silanols on fumed silica surface for (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-groups is results in decrease of hydrophilicity coefficient of superfine silica from 2.0 to 1.4. The grafted groups change substantially the electrostatic potential distribution on SiO<sub>2</sub> surface. The areas with negative potential appear near Si atoms of grafted groups.

Suspensions of modified silicas have higher equilibrium viscosity compared to that of base silica. Superfine particles do not lose a thickening power even at destruction of their fractal structure by the ultrasonic field.

New rheological properties of modified silicas are conditioned by domination on its surface areas with negative electrostatic potential, which reduces the interparticle interaction in suspension and increases the interaction of the surface with molecules of aqueous medium.

**Keywords:** superfine silica, suspension, viscosity of dispersions, electrostatic potential, silanol groups.

- [1] Р. Айлер, Химия кремнезема (Мир, Москва, 1982).
- [2] А. А. Чуйко, Химия поверхности кремнезема (УкрИНТЭИ, Киев, 2001).
- [3] В. А. Тертых, А. А. Белякова, Химические реакции с участием поверхности кремнезема (Наукова думка, Киев, 1991).
- [4] Н. Н. Круглицкий, В. Я. Круглицкая, Дисперсные структуры в органических и кремний органический средах (Наукова думка, Киев, 1981).
- [5] Ю. Г. Фролов, Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы (Химия, Москва, 1988).
- [6] В. І. Кабачний, Л. К. Осіпенко, Л. Д. Грицан та ін., Фізична і колоїдна хімія (Прапор, Харків, 1999).
- [7] І. Ф. Миرونюк, В. В. Лобанов, В. М. Огенко, Фізика і хімія твердого тіла 1 (2), 177 (2000).
- [8] І. Ф. Миرونюк, В. В. Лобанов, В. М. Огенко, Український хімічний журнал 66 (12), 91 (2000).
- [9] Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия (Изд-во иностранной литературы, Москва, 1963).
- [10] А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика (Мир, Москва, 1976).
- [11] В. М. Гунько, В. В. Туров, П. П. Горбик, Вода на межфазной границе (Наукова думка, Киев, 2009).
- [12] С. В. Паховчишин, В. М. Огенко, А. П. Шиманський, І. Ф. Миرونюк, В. Ф. Грищенко, Доповіді НАН України 9, 140 (2000).
- [13] І. Ф. Миرونюк, В. В. Лобанов, В. М. Огенко, Теор. и эксперим. химия 36 (5), 291 (2000).
- [14] Barry D. Allan, Dry water. US Pat. Applic. 1977/4008170 A.
- [15] І. Ф. Миرونюк, Б. М. Яремчук, Т. В. Гергель, В. І. Мандзюк, Фізика і хімія твердого тіла 7 (4), 731 (2006).
- [16] І. Ф. Миرونюк, В. Л. Челядин, Р. Р. Якубовський, В. О. Коцюбинський, Фізика і хімія твердого тіла 11 (2), 409 (2010).



УДК 549.313.2 / 546.289

ISSN 1729-4428

В. Ф. Зінченко<sup>1</sup>, В. Е. Чигринов<sup>2</sup>, О. В. Мозкова<sup>2</sup>, І. Р. Магунов<sup>1</sup>, І. В. Стоянова<sup>1</sup>

## Взаємодія та оптичні властивості зразків у системі $Sb_2S_3 - Ge$

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

<sup>2</sup>Казенне підприємство спеціального приладобудування „Арсенал”, 8, вул. Московська, Київ, 02010, Україна, e-mail: horisgor@i.com.ua

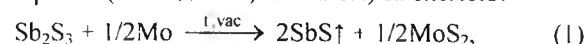
Встановлено загальний характер взаємодії  $Sb_2S_3$  з елементним германієм, що призводить до утворення композиту типу скло-нанокристал. Помітний гілсохромний зсув межі області оптичної прозорості композиту порівняно зі  $Sb_2S_3$  пояснено з позиції виникнення зв'язків Ge-S з різним типом координації. Тонкоплівкове покриття, одержане з композиту, відрізняється високими оптичними та експлуатаційними параметрами.

**Ключові слова:** композит, сульфід металу, германій, оптичні властивості, термічне випаровування, тонкоплівкове покриття.

Стаття постулила до редакції 03.06.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Сульфід стибію ( $Sb_2S_3$ ) є одним з найбільш вживаних матеріалів в оптичному приладобудуванні, зокрема плівкоутворюючих матеріалів (ПУМ) для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру [1-3]. Цьому сприяє досить висока прозорість через майже цілковиту відсутність оксидних домішок, а також вельми високий показник заломлення ( $n_{\lambda=550\text{nm}} = 3,0$ ). Матеріал також відзначається високою технологічністю при нанесенні покриттів шляхом термічного (резистивний варіант) випаровування у глибокому вакуумі завдяки достатньо низькій температурі топлення ( $T_{\text{ум}} = 480^\circ\text{C}$ , наші дані,  $300^\circ\text{C}$  [1,2]). Однак як ПУМ  $Sb_2S_3$  має суттєві недоліки, що обмежують його застосування, а саме: а) надто низька механічна міцність (нижча за групу 3) покриття; б) можливість взаємодії з матеріалом випарника (молібден, танталом) за схемою:



Саме утворенням легколеткої сполуки  $SbS$ , скоріш за все, пояснюються занижені значення  $T_{\text{ум}}$ , що наводяться у довідниках технолога-оптика [1, 2]. Крім того,  $SbS$  при конденсації на підкладці диспропорціонує на  $Sb_2S_3$  та металевий стибій, що має погіршувати оптичні й експлуатаційні властивості покриття. Отже, нагальною задачею наразі є стабілізація складу  $Sb_2S_3$  добавками, що мають, не змінюючи суттєво оптичних характеристик покриття, значно поліпшити його механічну міцність.

Раніше встановлено, що добавка германію значно покращує механічні властивості покриттів на основі ПУМ  $ZnS$  завдяки спільному їх випаровуванню за CVD механізмом [5]. Успішно виявилися також аналогічна спроба щодо ПУМ  $ZnSe$  [6], що сам по собі утворює вельми м'яке покриття [2, 3].

Елементний германій є широко вживаним в ІЧ оптиці дальнього діапазону (до 23 мкм) матеріалом, що володіє значною механічною міцністю та достатньо високою прозорістю, завдяки чому підкладки з нього є незамінними для виготовлення елементів оптики „нічного бачення”, або „тепlobачення” [6]. Крім того, його використовують для нанесення покриттів з високим показником заломлення ( $n = 3,5 - 4,5$ ) у інтерференційній оптиці ІЧ діапазону спектра [7]. Певним його недоліком є цілковита непрозорість (особливо в монокристалічному вигляді) у видимому діапазоні спектра, що дещо ускладнює процеси налагодження оптичних систем, що містять деталі з германію.

У даній роботі зроблено спробу застосувати аналогічний до систем  $ZnS-Ge$  та  $ZnSe-Ge$  підхід, створивши композит системи  $Sb_2S_3-Ge$  з метою зміцнення одержуваних тонкоплівкових покриттів.

### І. Вихідні реактиви та методики експерименту

Як вихідні реактиви використовували: а) сульфід стибію виробництва СНВП „Нові матеріали і технології”, м. Одеса (ТУ ВЗ-613-81), який

синтезували стопленням компонентів ( $Sb$  та  $S$ ), узятих у стехіометричному співвідношенні, в евакуйованій ампулі. За вмістом хромофорних домішок ( $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Cr$ ) – на рівні  $10^{-3}\%$  – ПУМ  $Sb_2S_3$  відповідає кваліфікації „ос.ч.”; б) монокристалічний германій напівпровідникової чистоти марки ГЭ. Матеріали, узяті у мольному співвідношенні 1:1, розтирали в агатовій ступці до пудроподібного стану, змішували, пресували суміш у таблетки й прожарювали у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі RHTC 80-450 виробництва фірми Nabertherm (Німеччина) протягом 2 год. при  $400^\circ\text{C}$  в середовищі інертного газу ( $Ar$ ). Останній додатково очищували від залишків кисню та водяної пари за допомогою системи очистки інертного газу фірми Valco Instruments Co Inc. (США).

Ідентифікацію фазового складу композиту та одержаних з нього покриттів проводили на рентгенівській установці ДРОН-ЗУМ. Дифракційні спектри отримували у режимі безперервної зйомки із застосуванням  $Cu K\alpha$  – випромінювання.

Запис електронних спектрів дифузного відбиття (ДВ) порошоків у координатах  $F(R)=f(\lambda)$ , де  $F(R)$  – функція Кубелки-Мунка, описувана рівнянням:

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

де  $R$  – відносне відбиття (щодо надимленого  $MgO$ ),  $k$  – коефіцієнт поглинання,  $s$  – коефіцієнт розсіювання, проводили на спектрофотометрі  $\lambda = 9$  Perkin-Elmer (США) зі спеціальною приставкою у кюветках із товщиною шару порошокподібного матеріалу не менш, ніж 3 мм в діапазоні довжин хвиль ( $\lambda$ ) 200 - 2500 нм. Усі матеріали розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів.

ІЧ спектри пропускання порошоків, запресованих у матрицю  $CsI$  високої чистоти, попередньо прогрітого при  $180^\circ\text{C}$ , записували на Фур'є – спектрофотометрі Frontier Perkin-Elmer (США) у діапазоні хвильових чисел ( $\bar{\nu}$ ) 4000 - 200  $\text{cm}^{-1}$ .

Термічне випаровування у вакуумі та нанесення тонкоплівкових покриттів на підкладки з різних матеріалів (оптичне скло К8, кварц) та різної конфігурації (плоско-паралельні та клиноподібні пластини) проводили на установці ВУ-1А в резистивному режимі з молібденових випарників при залишковому тискові  $10^{-3}$  Па. Виміри оптичних (показник заломлення, коефіцієнт розсіювання) та експлуатаційних (механічна міцність, кліматична стійкість) параметрів покриттів проводилися за методиками, детальний опис яких наведено у роботі [9].

Як відомо [4],  $Sb_2S_3$  кристалізується в шаруватій структурі (ромбічна сингонія), у той час як германій має кубічну (алмазоподібну) структуру. Спектри дифузного відбиття компонентів системи суттєво різняться між собою (рис. 1); сульфід стибію є практично непрозорим у видимому й УФ діапазонах спектру й містить широку смугу поглинання (рис. 1, крива 1) з максимумом біля 700 нм та „хвостом”, що

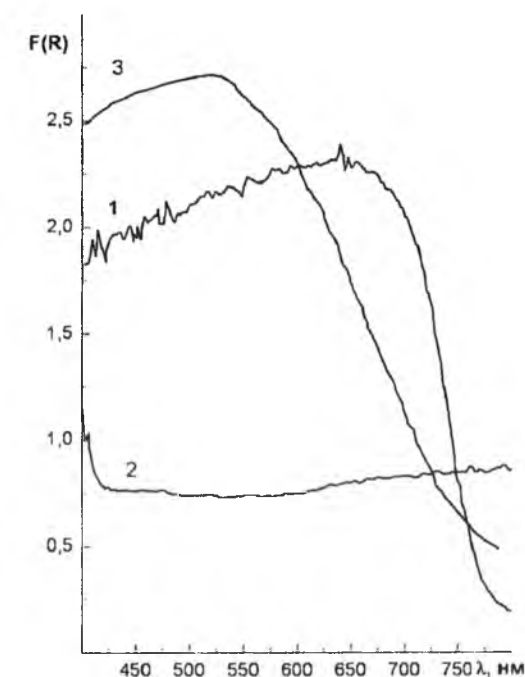


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття зразків системи  $Sb_2S_3-Ge$ : 1 –  $Sb_2S_3$ ; 2 –  $Ge$ ; 3 –  $Sb_2S_3 - Ge$  (після прожарювання).

тягнеться до довжини хвиль понад 800 нм. Натомість смуга поглинання у германію (рис. 1, крива 2) займає широку область – від УФ до ближнього ІЧ (1700 нм) діапазону спектру. Вказані значення короткохвильових меж областей оптичної прозорості задовільно збігаються із даними про ширину забороненої зони ( $E_g$ )  $Sb_2S_3$  та  $Ge$ , що становлять, відповідно, 1,64 [4] та 0,81 [7] eВ.

ІЧ спектр пропускання  $Sb_2S_3$  у високочастотному ( $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) діапазоні (рис. 2, крива 1) містить розмиті смуги з мінімумами при 3440, 1610 та 1070  $\text{cm}^{-1}$ , обумовлені, відповідно, валентними та деформаційними коливаннями зв'язків у молекулах  $H_2O$ , а також валентними коливаннями зв'язків  $Si-O$  за рахунок домішок. У низькочастотному (довгохвильовому) діапазоні ( $400 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ) спостерігається смуга, що відповідає, вочевидь, валентним коливанням зв'язків  $Sb-S$  та  $Sb-S-Sb$  і складається з 3-х чітких піків (табл. 1). ІЧ спектр германію (рис 2, крива 2) у високочастотному діапазоні містить аналогічні до  $Sb_2S_3$  смуги. Наявна при 560  $\text{cm}^{-1}$  смуга, скоріш за все, відповідає валентним коливанням зв'язків  $Ge-O$  завдяки домішці  $GeO$ , що ймовірно утворюється на поверхні дрібних часток германію. Смуг, характерних власне для зв'язків  $Ge-Ge$ , на ІЧ спектрі германію не виявлено.

### II. Результати експерименту та їх обговорення

За фазовим складом зразок еквімолярного складу системи  $Sb_2S_3-Ge$  після термообробки є рентгеноаморфним. Таблетка при цьому сильно

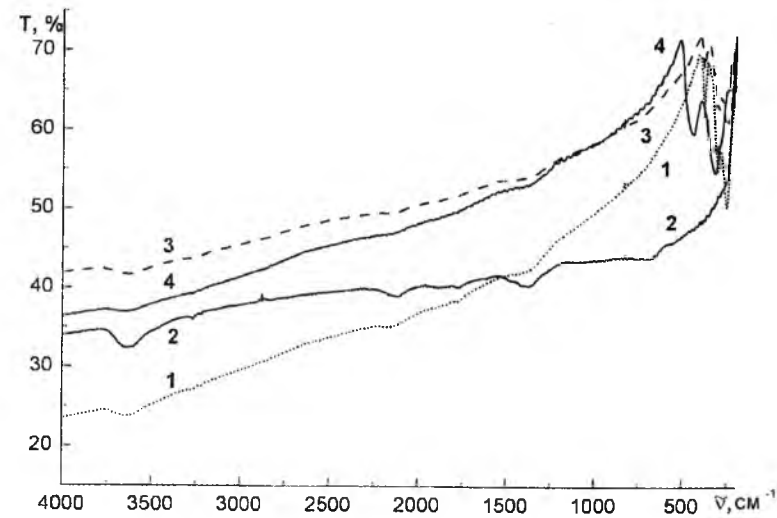


Рис. 2. ІЧ спектри пропускання зразків системи  $Sb_2S_3-Ge$ : 1 –  $Sb_2S_3$ ; 2 – Ge; 3 –  $Sb_2S_3-Ge$  (шихта); 4 –  $Sb_2S_3-Ge$  (після прожарювання)

Таблиця 1

Положення піків у смугах поглинання зразків системи  $Sb_2S_3-Ge$

Зразок	Хвильове число, $cm^{-1}$									
	$\tilde{\nu}_{max}$	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_4$	$\tilde{\nu}_5$	$\tilde{\nu}_6$	$\tilde{\nu}_7$	$\tilde{\nu}_8$	$\tilde{\nu}_9$
$Sb_2S_3$	356,5	<b>337,1</b>			<b>278,2</b>		<b>241,9</b>			205,2
Ge		568,9								
$Sb_2S_3-Ge$ , механічна суміш	353,5	<b>336,7</b>			<b>275,2</b>		<b>243,0</b>	219,0	210,9	207,1
$Sb_2S_3-Ge$ , прожарений при 400°C	437,8	<b>382,9</b>	320,4*	296,3*	<b>291,0</b>	263,2*		218,6	211,0	207,2

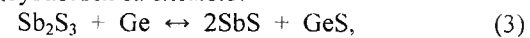
Примітка: \* – плече. Напівжирним шрифтом виділено головні піки

деформувалася, що вказує на склоподібний (можливо, з певною часткою нанорозмірних кристалів) характер композиту. Цей факт свідчить про суттєву взаємодію між компонентами системи й узгоджується з даними [10] про наявність досить широкої області склування у системі  $Sb-S-Ge$ .

Наявність взаємодії між компонентами системи підтверджується даними спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) та ІЧ спектроскопії пропускання. Так, спостерігається суттєвий гіпсохромний зсув смуги поглинання СДВ прожареного зразка системи (рис. 1, крива 3): точка максимуму зсувається до 530 нм, тобто більш ніж на 100 нм порівняно зі  $Sb_2S_3$ , причому відбувається абсолютне зростання поглинання (тобто  $F(R)$ ), певно, через зниження дзеркального (френелівського) відбиття. Точка перегину при 680 нм відповідає значенню  $E_g$  у 1,82 eV, тобто майже на 0,2 eV є більшою за таку для  $Sb_2S_3$  (не кажучи вже про Ge). Таке суттєве негативне відхилення  $E_g$  від значень для обох компонентів має місце саме при хімічній взаємодії. Ще суттєвіші зміни спостерігаються в ІЧ спектрах зразків системи. Вже для механічної (дрібнодисперсної) суміші має місце різке зниження інтенсивності піків у смугах поглинання, властивих  $Sb_2S_3$ ; натомість увесь спектр

стає значно більш пологим порівняно як із  $Sb_2S_3$ , так і з Ge (рис. 2, крива 3). Після термообробки як вигляд ІЧ спектра (рис. 2, крива 4), так і положення смуг поглинання (табл. 1) кардинально змінюються. Замість трьох гострих піків у смузі поглинання виникають дві досить розмиті, слабо структуровані смуги, перша з яких є зсунутою у височастотний діапазон порівняно з такою для сульфиду стибію.

Взаємодія між компонентами системи, скоріш за все, відбувається за схемою:



Як зазначено вище, сполука  $SbS$  за звичайних умов є нестійкою й диспропорціонує на сульфід стибію та  $Sb$ . Завдяки високій леткості, вона є основною формою існування сульфиду стибію у газуватій фазі [4]. Очевидно, її утворенням у розтопленому стані пояснюється вельми висока розчинність металевого стибію в  $Sb_2S_3$ , що дало змогу оцінити термодинамічні параметри  $SbS$ , зокрема, ентальпію утворення,  $\Delta H_T^0 \approx -27$  кДж/моль.

[11]. Термодинамічні розрахунки наведеної вище реакції (3), які базуються на різних значеннях  $\Delta H_{298}^0$  залежно від стану  $Sb_2S_3$  (кристалічний або аморфний), дають значення від 0 до +30 кДж/моль, що свідчить про неповноту її перебігу. Очевидно

склування, що має місце у системі, сприяє реакції. Можливе утворення твердих розчинів  $GeS$  у  $SbS$  через гіпотетичну ізоморфність структур має також відігравати стабілізуючу роль у системі. Враховуючи, що значення  $E_g$  для  $GeS$  – 2,4 eV [4] є більшим за таке для  $Sb_2S_3$ , а для системи  $Sb_2S_3-Ge$  становить біля 1,8 eV, можна вважати цей факт додатковим підтвердженням зазначеної вище взаємодії між компонентами. Остання має відігравати значну роль у процесах випаровування та конденсації у вакуумі, враховуючи високу леткість обох продуктів ( $SbS$  та  $GeS$ ) [4].

При розгляді ІЧ спектра прожареного зразка системи  $Sb_2S_3-Ge$  (рис. 2, крива 4, табл. 1), крім уширення смуг, стає помітним зсув  $\tilde{\nu}_1$  у височастотний діапазон. За літературними даними [12], його положення нібито відповідає валентним

коливанням зв'язків  $Ge-S$  у  $GeS_2$  (утворення якого у системі є малоімовірним). Натомість положення смуги  $\tilde{\nu}_2$  задовільно узгоджується з даними ІЧ спектроскопії для кристалічного  $GeS$  [13]. Щодо сполуки  $SbS$  з відносно слабкими зв'язками  $Sb-S$ , смуга її валентних коливань є зсунутою, найімовірніше, до діапазону поблизу  $200\text{ cm}^{-1}$  (через що вона є маловиразною). Отже, природу височастотної смуги ( $\tilde{\nu}_1$ ) можна зрозуміти, якщо взяти до уваги дані тих же авторів [13] щодо суттєвого гіпсохромного зсуву смуги поглинання  $GeS$  при переході у аморфний стан. Це явище пов'язано з різким зменшенням координаційного числа Ge з 8-ми до 4-х у структурі  $GeS$  і відповідним значним скороченням зв'язків  $Ge-S$ . Таким чином, скоріш за все, композит системи  $Sb_2S_3-Ge$  складається з кристалічних фаз  $SbS$  та  $GeS$  й

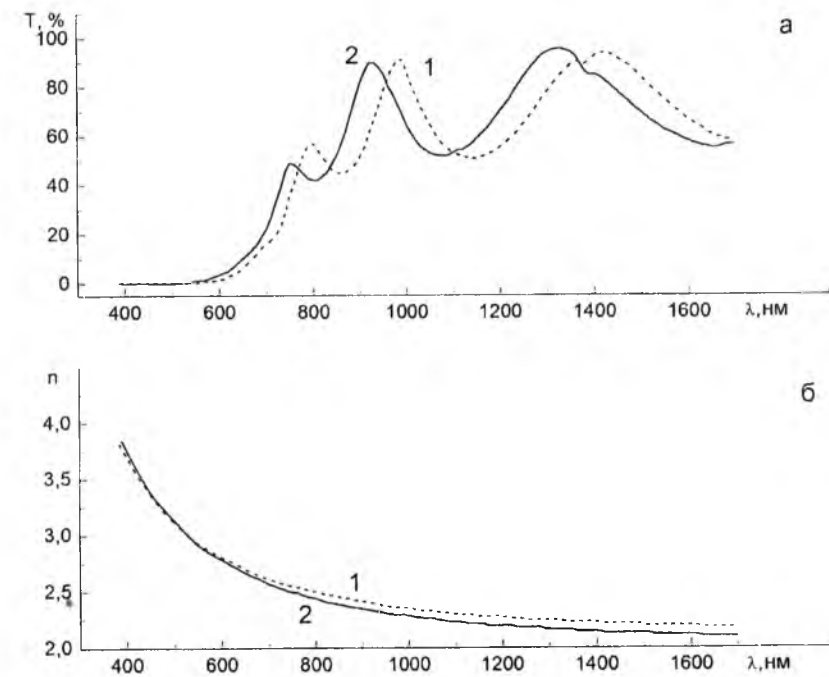


Рис. 3. Криві пропускання (а) й дисперсії (б) покриттів, одержаних зі зразків системи  $Sb_2S_3-Ge$ : 1 –  $Sb_2S_3-Ge$ , холодна підкладка; 2 –  $Sb_2S_3-Ge$ , нагріта (140°C) підкладка

Таблиця 2

Оптичні й експлуатаційні параметри покриттів, одержаних зі зразків системи  $Sb_2S_3-Ge$

Зразок	Фізична товщина	Показник заломлення, n ( $\lambda = 550$ нм)	Коефіцієнт розсіювання ( $\lambda = 630$ нм), %	Неоднорідність, %	Механічна міцність, обертів (група)
$Sb_2S_3$	–	3,0 [1]	–	–	1000 (4)
$Sb_2S_3-Ge$ , холодна підкладка	515	2,80	0,025	-1,63	2000 (2)
$Sb_2S_3-Ge$ , нагріта (140°C) підкладка	631	2,78	0,026	1,99	4000-4500 (0)

аморфної компоненти на основі GeS.

Як зазначалося вище, утворення летких продуктів SbS та GeS (теплота випаровування останнього становить 68,3 кДж/моль [4]) з достатньо слабколеткою сполуки  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (теплота випаровування 90,3 кДж/моль [4]) має сприяти зниженню  $T_{\text{ум}}$  для композиту порівняно зі  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  й, звісно, Ge. Зниження технологічної температури при випаровуванні у вакуумі, в свою чергу, має зменшити здатність матеріалу системи реагувати з матеріалом випарника (див. рівняння (1)). Тим більше, при цьому утворюються, скоріш за все, слабколеткі продукти – Sb та Ge, які блокують у подальшому поверхню випарника. Все зазначене має сприяти покращенню властивостей покриття.

Дійсно, як впливає з табл. 2, покриття, нанесене зі зразка  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Ge на холодну підкладку, має значно більшу механічну міцність порівняно зі стандартом ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Підігрів підкладки дозволяє додатково підвищити зазначену характеристику без суттєвої зміни оптичних параметрів (щоправда при цьому суттєво змінюється неоднорідність показника заломлення аж до зміни знака на протилежний). Причина цього явища є поки що незрозумілою. Можливо, воно пов'язане зі вторинним випаровуванням (відбиттям) найбільш леткого компоненту, SbS, з підкладки. Значне ж покращення механічної міцності покриття, можливе, обумовлено диспропорціонуванням компонентів з утворенням наночасток Ge у склоподібній матриці.

Інтерференційна картина (криві пропускання) тонкоплівкових покриттів, одержаних зі зразків системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Ge на підкладці з кварцу (рис. 3,а), є дуже схожою за виглядом. Певна розтягненість кривої для покриття на холодній підкладці, очевидно, викликана її меншою товщиною (табл. 2), у той час як дещо більша амплітуда свідчить про трохи вищий показник заломлення. Значення  $E_g$  покриттів, оцінене з кривих пропускання (~ 1,9 eV), є суттєво вищим за таке для вихідних матеріалів ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Ge). Натомість криві дисперсії (залежності показника заломлення від довжини хвилі) для обох покриттів

(рис. 3,б) є майже цілком ідентичними (крива для холодній підкладці розташована дещо вище), що пов'язано з близькістю покриттів за складом.

Дійсно, їхні оптичні властивості – показник заломлення та коефіцієнт розсіювання – є дуже близькими один до одного (табл. 2). Натомість суттєво відмінною є неоднорідність покриттів (градієнт показника заломлення) за товщиною й механічна міцність: так, за останнім параметром покриття потрапляють навіть у різні за номенклатурою групи (2 та 0, тобто покриття, нанесене на холодну підкладку, є не вельми міцним, а друге, на нагрітій підкладці відноситься до категорії надтривких). Виходячи з усього, перше з них у приповерхневому шарі збагачене на  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , а друге, навпаки, – на GeS, що й призводить до повної зміни експлуатаційних характеристик. У будь-якому випадку, обидва покриття суттєво переважають за механічною міцністю традиційний матеріал  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (табл. 2), хоча й дещо поступаються йому за значенням показника заломлення. Таким чином, уведення добавки Ge до  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  суттєво поліпшує параметри (особливо механічну міцність) покриття.

## Висновки

1. При взаємодії між  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  та германієм у стехіометричному співвідношенні утворюється система, що складається з рентгеноаморфних складових (склоподібної та наноструктурної)

2. Як короткохвильова, так й довгохвильова межі оптичної прозорості зсуваються у короткохвильовий діапазон порівняно з  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , що є відображенням утворення зв'язків Ge-S з різним типом координації.

3. Тонкоплівкове покриття, одержане термічним випаровуванням зразка системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Ge еквімолярного складу, відзначається значно вищою механічною міцністю (група 0) порівняно з таким зі  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (група нижча за 3) та високою оптичною прозорістю (коефіцієнт розсіювання 0,02 - 0,03 %).

- [1] И.Я. Бубис, В.А. Вейденбах и др. Под общ. ред. С.М.Кузнецова и М.А.Окатова, Справочник технолога-оптика (Машиностроение, Ленинград, 1983).
- [2] М.А. Окатов, Э.А. Антонов, А. Байгожин и др. Под ред. М.А. Окатова, Справочник технолога-оптика, 2-е изд., перераб. и доп. (СПб.: Политехника, 2004).
- [3] Г.А. Абилюсипов, В.Г. Гонтарь, А.А. Колпаков и др., Технологические лазеры. Справочник. Под общ. ред. Г.А. Абилюсипова (Машиностроение, Москва, 1991).
- [4] Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова, Сульфиды (Металлургия, Москва, 1972).
- [5] В.Ф. Зінченко, Г.І. Кочерба, І.Р. Магунов, О.В. Мозкова, В.П. Соболев, Н.М. Белявіна, Фізика і хімія твердого тіла 12(2), 433 (2011).
- [6] В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, Є.В. Тімухін, Л.В. Садковська, Фізика і хімія твердого тіла 13 (3) сс.785-789 (2012).
- [7] Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс, Нанотехнологии. Издание 4-е, исправленное и дополненное (Техносфера, Москва, 2009).
- [8] V.F. Zinchenko, V.P. Sobol', O.V. Sviridova, Phys. Chem. Solid State 13(1), 197 (2012).
- [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, Фізика і хімія твердого тіла 2(3), 351 (2001).
- [10] Д.И. Блещкан, Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе (Виданивцтво Закарпаття, Ужгород, 2004).

[11] А.А. Великанов, Г.М. Загоровский, В.Ф. Зинченко, О.Н. Мустяца, Научные сообщения IV Всесоюзн. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, III. Исследования шлаковых расплавов, 106 (1980).

[12] Э.Н. Юрченко, Г.Н. Кустова. С.С. Бацанов, (Наука, Новосибирск, 1981).

[13] В.П. Захаров, В.С. Герасименко, Труды Шестой межд. конф. по аморфным и жидким полупроводникам. Структура и свойства некристаллических полупроводников (Наука, Ленинград, 1976), с. 132.

V.F. Zinchenko<sup>1</sup>, V.E. Chygrynov<sup>2</sup>, O.V. Mozkova<sup>2</sup>, I.R. Magunov<sup>1</sup>, I.V. Stoyanova<sup>1</sup>

## Interaction and Optical Properties of Specimens in $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - Ge System

<sup>1</sup>A.F. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

<sup>2</sup>Central Design Office "Arsenal", 8, Moscovska Str., 02010, Kyiv, Ukraine, e-mail: horisgor@i.com.ua

General character of interaction of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  with elemental Germanium resulting in formation of the glass - monocystal composite is established. Sufficient shift of the borders of optical transparency domain of the composite compared to  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  is explained from the positions of arising Ge-S bonds with different coordination types. Thin-film coating obtained from the composite has high optical and operational parameters.

**Key words:** composite, metal sulfide, Germanium, optical properties, thermal evaporation, thin-film coating.

Е.А. Лисенков<sup>1</sup>, Ю.В. Яковлев<sup>2</sup>, В.В. Клепко<sup>2</sup>

## Вплив особливостей полімерної матриці на перколяційну поведінку систем на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок

<sup>1</sup>Миколаївський національний університет ім. В.О.Сухомлинського,  
вул. Нікольська 24, Миколаїв, 54030, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна

Методами імпедансної спектроскопії були досліджені системи на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що кристалічність полімерної матриці значно впливає на електричні та діелектричні характеристики нанокомпозитних полімерних систем: значення порогів перколяції обернено пропорційні кристалічності. Запропоновано механізм утворення перколяційного кластера для систем з високим ступенем кристалічності. Показано, що діелектрична проникність нанокомпозитних полімерних систем залежить від структури перколяційних кластерів. Встановлено, що топологія полімерної матриці не впливає на перколяційну поведінку систем на основі поліетерів.

**Ключові слова:** перколяційна поведінка, вуглецеві нанотрубки, кристалічність, електропровідність, поляризаційні ефекти.

Стаття поступила до редакції 03.06.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

На сьогодні електропровідні полімерні нанокомпозити привертають значну увагу науковців завдяки тому, що володіють високою діелектричною проникністю при критичній концентрації нанокомпозитів. Така особливість цих нанокомпозитів дає можливість використовувати їх як електроактивні полімери, запірні діелектрики для польових транзисторів, діелектрики для накопичувальних конденсаторів [1, 2]. Тому, основною тенденцією створення перколяційних нанокомпозитів із відносно високою діелектричною проникністю, є зниження їх порогів перколяції, для удосконалення процесу виготовлення та зниження вартості даного матеріалу. Було проведено багато досліджень, у яких для вдосконалення властивості полімерних систем використовували різні наповнювачі, наприклад, частинки металу [3], сажу [4], електропровідні полімерні частинки [1], напівпровідникові частинки [5], і вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [6]. Подальші дослідження показали, що на електричні та діелектричні властивості перколяційних нанокомпозитних систем значно впливають мікроструктура [5], розмір, рівномірність розподілу [7], та інші фізичні властивості [8] наповнювачів. Крім того, згідно з результатами отриманими в [9] на порогові перколяції

у полімерних системах впливають не тільки розмір і розподіл частинок наповнювача, а і його розмірність. У роботах [8, 10, 11] було досліджено нанокомпозити з низьким рівнем діелектричних втрат, наповнені алюмінієвими частинками. Аналізуючи дані роботи можна простежити закономірність: поріг перколяції та діелектрична поведінка для різних нанокомпозитів значно відрізняються навіть коли їх наповнювали однаковими за природою частинками з однаковим розміром. Отже, актуальним є питання впливу властивостей полімерної матриці на електричну та діелектричну поведінку нанокомпозитів. Тому метою даної роботи було дослідження впливу особливостей (кристалічності, топології) полімерної матриці на порогові перколяції, електричні та діелектричні властивості нанокомпозитних систем на основі поліетерів різної молекулярної маси

### I. Експериментальна частина

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок.

Для дослідження полімерними матрицями були обрані поліпропіленгліколь  $M_w = 400$ , виробництва компанії Aldrich, поліетиленгліколь  $M_w = 400$ , виробництва компанії Fluka та поліетиленгліколь  $M_w = 10000$ , виробництва компанії Fluka.

Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені методом CVD (хімічне осадження парів) при вмісті мінеральних домішок 0,1 %. Пітома поверхня – 190 м<sup>2</sup>/г, зовнішній діаметр 20 нм, довжина (5 ± 10) мкм [12]. Пітома електропровідність  $\sigma$  спресованих ВНТ (при тиску 15 ТПа) вздовж осі стиснення становить 10 См/см.

Перед використанням поліетери зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 2 годин при 80-100 °С при залишковому тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового змішування при нормальних умовах за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Вміст наповнювача складав (0,1 ± 1,5) мас. % (далі %).

Термофізичні дослідження проводили в сухій атмосфері повітря в інтервалі температур від -90 °С до 110 °С при швидкості нагрівання 5 К/хв методом модульованої ДСК на приладі Q2000 TA Instrument (США).

Дослідження електричних та діелектричних властивостей проводили використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000 (Росія). Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну ( $Z'$ ) та уявну ( $Z''$ ) частини імпедансу. Із залежностей комплексного імпедансу була визначена електропровідність при постійному струмі

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}, \text{ де: } S - \text{ площа зразка; } d - \text{ товщина}$$

зразка, використовуючи методику, описану в [13]. Виміри проводили при кімнатній температурі в частотному діапазоні 1 Гц – 2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

### II. Результати та їх обговорення

#### 2.1. Вплив кристалічності полімерної матриці.

##### Кристалічність полімерних матриць.

Для встановлення закономірностей впливу кристалічності полімерної матриці на перколяційну поведінку систем поліетер-ВНТ, спочатку вивчали кристалічність самих полімерних матриць. Ендотерми плавлення для досліджуваних ненаповнених полімерів наведені на рис. 1.а. З рис.

1.а. видно, що температура плавлення ПЕГ-400 становить -15 °С, а температура плавлення ПЕГ-10000 становить 60 °С. Отже, при температурі дослідження електричних та діелектричних властивостей (20 °С), ПЕГ-400 знаходиться у розплаві, тобто перебуває в аморфному стані, а ПЕГ-10000 – у кристалічному. Як відомо, частково-кристалічні полімери складаються з кристалічних областей, у яких макромолекули розташовані регулярно і спостерігається дальній порядок, і аморфних областей, де макромолекули розташовані хаотично. Ступінь кристалічності ( $\chi_c$ ) є однією із ключових властивостей полімерів і вказує частку кристалічних областей у полімері. Ступінь кристалічності досліджуваних систем можна розрахувати з термофізичних даних, представлених на рис. 1, використовуючи формулу (1) [14]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де  $\Delta H_m$  – виміряна ентальпія плавлення,  $\Delta H_{m,c}$  – ентальпія плавлення 100% кристалічного полімера (для ПЕГ,  $\Delta H_{m,c} = 165,5$  Дж/г [15]). Отже, при температурі 20 °С, ступінь кристалічності для ПЕГ-400 дорівнює нулю, а для ПЕГ-10000 – 84 %.

Для вивчення впливу кристалічності матриці на електричні та діелектричні властивості систем на основі поліетерів, важливо дослідити, яким чином нанокомпозит впливає на кристалічність полімерної матриці. Термограми для поліетерів, наповнених 1,5 % ВНТ наведені на рис. 1.б. Визначені за формулою (1) ступені кристалічності для ПЕГ-400 та ПЕГ-10000 становлять 0 % та 72 % відповідно. Отже, навіть при максимальному наповненні ВНТ, різниця у ступенях кристалічності між досліджуваними полімерними матрицями залишається досить суттєвою, що дозволяє вивчати вплив матриці на електричні та діелектричні властивості у всьому досліджуваному концентраційному діапазоні ВНТ.

##### Електропровідність та перколяційний перехід.

У електропровідних полімерних нанокомпозитах перехід діелектрик-провідник відбувається при певній концентрації наповнювача, яка називається

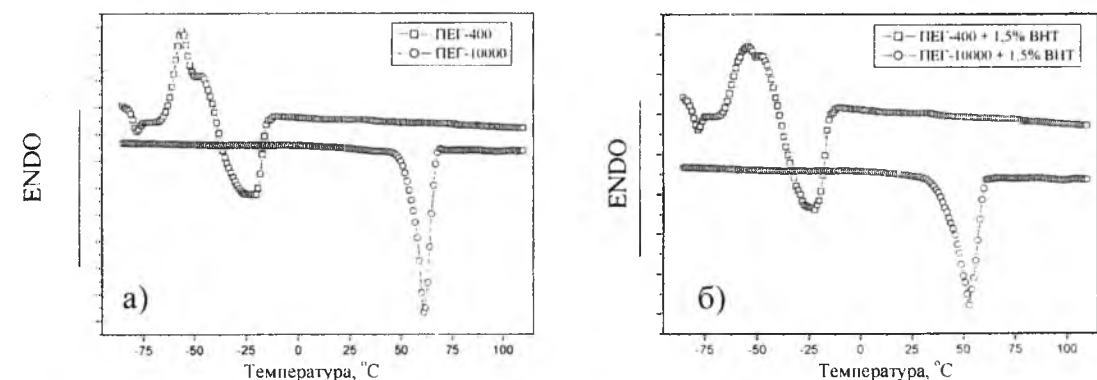


Рис. 1. Термограми для систем на основі ПЕГ: а) ненаповнені; б) наповнені 1,5 % ВНТ.



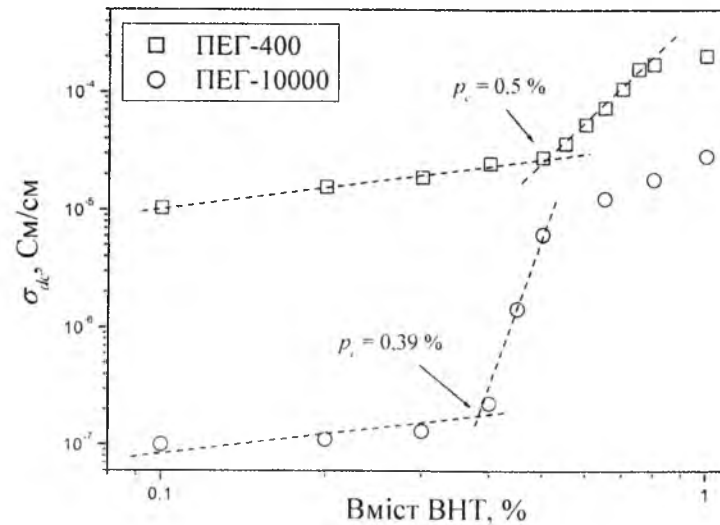


Рис. 2. Перколяційні криві для систем на основі поліетерів та ВНТ.

Результати апроксимації перколяційних кривих згідно з рівн. (2) та (3).

Таблиця

Назва	$p_c, \%$	$t$	$s$
ПЕГ-400-ВНТ	$0,50 \pm 0,02$	$0,77 \pm 0,04$	$-0,47 \pm 0,04$
ПЕГ-10000-ВНТ	$0,39 \pm 0,03$	$1,47 \pm 0,06$	$-0,52 \pm 0,02$

порогом перколяції. Поблизу порогу перколяції, зазвичай, спостерігається збільшення електропровідності на декілька порядків, що пов'язано утворенням неперервного електропровідного кластера у нанокомпозиті. Перехід діелектрик-провідник частково описується перколяційною теорією, яка зазвичай використовується для встановлення відношення між мікроструктурою даних систем та їх фізичними властивостями [16 - 18].

Згідно з перколяційною теорією, у системах після порогу перколяції, співвідношення між електропровідністю та вмістом електропровідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону [17]:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \text{ при } p > p_c \quad (2)$$

де  $\sigma$  – електропровідність системи,  $p$  – масова частка електропровідного нанонаповнювача,  $p_c$  – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (порог перколяції),  $t$  – показник степеня, критичний індекс електропровідності, який в основному залежить від топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери та від їх взаємодії.

З іншого боку, електропровідність систем до порогу перколяції можна описати за допомогою іншого скейлінгового закону, який записується як [18]:

$$\sigma \propto (p_c - p)^s \text{ при } p < p_c, \quad (3)$$

де  $s$  – критичний індекс.

На рис. 2. приведені залежності електропровідності від вмісту ВНТ для систем на

основі поліетерів. Перколяційний перехід для обох досліджуваних систем знаходиться в концентраційному діапазоні 0,3 - 0,6 %. З рис. 2 видно, що інтервал перколяційного переходу для системи на основі ПЕГ-400 набагато ширший за інтервал для систем на основі ПЕГ-10000. Згідно з [19], ширина діапазону перколяції обернено пропорційна кристалічності полімерної матриці. Цей висновок можна підтвердити проаналізувавши роботи [9] та [20], де подібний ефект проявляється для нанонаповнених систем на основі висококристалічного ПВДФ. Ширина переходу діелектрик-провідник дуже важлива для технологічного процесу виготовлення нанокомпозитів, тому що для створення матеріалів з високою діелектричною проникністю та низькими діелектричними втратами, використовують полімерні нанокомпозити з концентрацією наповнювача дуже близькою, але нижчою, від порогу перколяції [6].

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівняння (1), (2) для опису експериментальних даних (рис. 2.) визначили значення порогів перколяції  $p_c$  та критичних індексів  $t$  та  $s$  для систем ПЕГ-400-ВНТ та ПЕГ-10000-ВНТ. Значення порогів перколяції ( $p_c$ ) та критичних індексів наведено в таблиці.

З таблиці видно, що значення порогу перколяції обернено пропорційне ступеню кристалічності полімерної матриці. Така закономірність пояснюється структурою частково-кристалічних полімерів. Оскільки структура кристалічних областей полімеру надзвичайно компактна, через те, що вона утворюється за принципом найщільнішої упаковки, а структура аморфних областей є хаотичною та розупорядкованою, то у процесі формування



Рис. 3. Схематичне зображення структури систем на основі ПЕГ-10000 при концентрації ВНТ, рівній порогу перколяції (утворення перколяційного кластера).

нанокомпозити електропровідні наповнювачі можуть зосереджуватися лише в аморфних областях (рис. 3). Під час росту кристаліта у процесі кристалізації полімеру, нанонаповнювачі виштовхуються в аморфні області. Зі збільшенням ступеня кристалічності полімерної матриці, збільшується частка кристалічних областей, що приводить до збільшення концентрації нанонаповнювача в аморфних областях і до формування перколяційного кластера при нижчому вмісті ВНТ. В результаті цього, системи на основі високо кристалічного ПЕГ-10000 мають нижчий поріг перколяції ніж системи на основі аморфного ПЕГ-400.

У роботі [21] був запропонований альтернативний підхід для визначення порогів перколяції для нанонаповнених систем. Згідно з цим підходом різкий стрибок електропровідності можна описати у рамках рівняння:

$$\log \left( \frac{\sigma_c}{\sigma_m} \right) = A(1 - e^{-a\varphi})^n, \quad (4)$$

де  $A$ ,  $a$  та  $n$  – коефіцієнти (підгоночні параметри),  $\sigma_c$

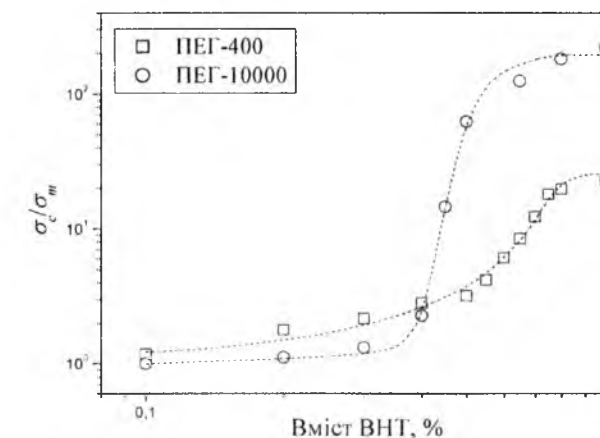


Рис. 4. Залежність електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів у координатах рівняння (4). Порожні символи – експериментальні результати, пунктирна лінія – апроксимація рівняння (4).

та  $\sigma_m$  – електропровідності композиту та полімерної матриці відповідно,  $\varphi$  – масова частка наповнювача. Точка перегину (порог перколяції) визначається методом апроксимації експериментальної кривої, використовуючи залежність

$$\varphi_c = \frac{\ln(n)}{a} \quad (5)$$

На рис. 4. представлені залежності електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів у координатах рівняння (4). З рис. 4. видно, що для систем на основі ПЕГ-10000, електропровідність зростає більш ніж на 2 порядки, тоді як для системи на основі ПЕГ-400 – лише на порядок. Цю відмінність можна пояснити різними механізмами формування перколяційного кластера. Для систем на основі ПЕГ-400, за відсутності зовнішніх факторів впливу, має місце випадкова перколяція. Тоді як для систем на основі ПЕГ-10000, формування кристалітів сприяють витісненню ВНТ у аморфну фазу полімеру (рис. 3), що приводить до зростання щільності перколяційного кластера. Зі збільшенням щільності кластера зростає кількість прямих контактів, які утворюються між нанотрубками, що приводить до вищих значень електропровідності, у порівнянні з формуванням перколяційного кластера внаслідок випадкової перколяції.

Використовуючи метод найменших квадратів та рівн. (4) були описані експериментальні залежності електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів (рис. 4. пунктирна лінія). З рис. 4. видно, що запропонована в роботі [21] модель досить добре описує експериментальні результати. Приймавши електропровідність ПЕГ-400  $\sigma_m = 10^{-5}$  См/см, а електропровідність ПЕГ-10000  $\sigma_m = 10^{-7}$  См/см, і використовуючи рівн. (5), були розраховані порogi перколяції для досліджуваних систем. Так, поріг перколяції для системи на основі

ПЕГ-400 становить  $\varphi_c = 0.52 \pm 0.04$ , а для систем на основі ПЕГ-10000 –  $\varphi_c = 0.40 \pm 0.03$ , що добре корелює зі значеннями порогів перколяції для досліджуваних систем, отриманих за допомогою апроксимації рівн. (2) та (3) у рамках теорії перколяції.

На рис. 5. показані частотні залежності електропровідності для систем на основі поліетерів при вмісті наповнювача дуже близькому, але нижчому за поріг перколяції (0,4% для систем ПЕГ-400-ВНТ та 0,3% для систем ПЕГ-10000-ВНТ). У класичному варіанті частотні залежності електропровідності при змінному струмі ( $\sigma_{ac}(f)$ ) складаються із двох внесків: об'ємної електропровідності (електропровідності при постійному струмі  $\sigma_{dc}$ , яка не залежить від частоти) та електропровідності, яка викликається поляризацією і залежить від частоти. При концентраціях наноаповнювача нижчих від порогу перколяції, коли перколяційний кластер ще не сформувався, електропровідність при постійному струмі дуже мала і спів розмірна з  $\sigma_{dc}$  для ненаповненого ПЕГ. Тому визначальним фактором, який визначає електропровідність для досліджуваних систем при низькому вмісті ВНТ є поляризація. Оскільки електропровідність конденсатора, який заповнений діелектриком, прямопропорційна частоті, то залежність  $\sigma_{ac}(f)$  має бути лінійною. Однак, як видно з рис. 5, електропровідність для обох наноконкомпозитів в області низьких частот проявляє нелінійну поведінку. Поясненням цього явища може бути міжфазна поляризація (Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) polarization), яка викликана накопиченням об'ємного заряду на межі розподілу ВНТ-полімерна матриця, що, як правило, виникає у гетерогенних

системах, які складаються із компонентів з різними електропровідностями [22]. MWS-поляризація для гетерогенних наноаповнених полімерних систем спостерігається у частотному діапазоні від  $10^{-3}$  до  $10^3$  Гц, що добре корелює з результатами, приведеними на рис. 5. У роботі [21] для опису поляризаційних ефектів у системі ПЕ-Fe була запропонована ідея про те, що MWS-поляризація на межі розподілу полімер-наповнювач не є визначальним фактором, який викликає нелінійність електропровідності у низькочастотному діапазоні для наповнених полімерних систем. Важливу роль відіграє MWS-поляризація, яка викликана мережею розгалужених електропровідних кластерів із ВНТ, які ще не утворили перколяційний «неперервний» кластер. До порогу перколяції, відстань між нанотрубками недостатня для перескоку зарядів або для їх тунелювання. При накладанні зовнішнього електричного поля, на поверхнях сусідніх ВНТ, які розділені непровідною полімерною матрицею, накопичуються протилежні за знаком заряди. При цьому по всьому об'єму наноаповненої системи утворюються велика кількість маленьких конденсаторів, які роблять значний вклад у електропровідність та діелектричну проникність систем. При зменшенні відстані між наповнювачами (вміст ВНТ більший за поріг перколяції), має місце тунелювання носіїв заряду, що приводить до зникнення MWS-поляризації даного типу.

Аналізуючи частотні залежності електропровідності (рис. 5), для систем на основі поліетерів з різною кристалічністю, можна побачити, що поляризаційні ефекти більш виражені для системи ПЕГ-400-ВНТ (завдяки поляризації електропровідність знижується на порядок). Цей факт можна пояснити різними механізмами утворення кластерів з ВНТ. При випадковій перколяції, що має місце для систем на основі ПЕГ-400, кластери можуть формуватися по всьому об'єму

полімеру, що збільшує ймовірність виникнення MWS-поляризації для нанотрубок, розділених полімерним діелектриком. Тоді як для системи на основі ПЕГ-10000, через високу кристалічність, кластери формуються в умовах обмеженого об'єму, що знижує ймовірність MWS-поляризації із-за високої щільності кластера із ВНТ. Саме тому поляризаційні ефекти для системи ПЕГ-10000-ВНТ майже не проявляються (рис. 5.)

Перколяційна поведінка діелектричної проникності.

Діелектрична проникність є одним із ключових параметрів композиційних матеріалів, яка визначає їх функціональні характеристики і дає можливість застосовувати такі системи як основу для створення конденсаторів змінної ємності. Згідно з літературними даними, для наноаповнених електропровідних систем в області перколяційного переходу відбувається різкий стрибок діелектричної проникності [6, 9].

На рис. 6. приведені залежності діелектричної проникності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів. З рис. 6. видно, що в області концентрацій наповнювача 0,4 - 0,6% діелектрична проникність різко зростає. Так, при досягненні певної критичної концентрації, діелектрична проникність зростає у 19 та 45 разів для систем ПЕГ-10000-ВНТ та ПЕГ-400-ВНТ відповідно. Явище різкого зростання діелектричної проникності в області перколяційного переходу підтверджується і літературними даними [6, 9, 21]. Так у роботі [21] було показано, що діелектрична стала для системи на основі ПЕ після введення критичної концентрації Fe, зросла у 66 разів, у порівнянні з ненаповненою полімерною матрицею.

Згідно з рис. 6. для системи на основі ПЕГ-400 зростання діелектричної проникності більше ніж для систем на основі ПЕГ-10000. Така розбіжність у

поведінці діелектричної проникності пов'язана з різною кристалічністю даних систем, а також з різними механізмами утворення перколяційного кластера. Цю відмінність можна пояснити, використавши уявлення про механізм зростання діелектричної проникності при виникненні перколяційного кластера, який був запропонований у роботі Бергмана та Імрі [23].

Для перколяційних систем, наповнювачі утворюють електропровідні кластери і при досягненні порогу перколяції ці кластери з'єднуються у електропровідні канали, які проходять через весь об'єм системи. Кожні два електропровідні канали виступають у ролі конденсатора і характеризуються великою електроємністю, при чому ці канали з'єднані між собою паралельно. Як відомо, результуюча електроємність паралельно з'єднаних конденсаторів рівна сумі ємностей всіх конденсаторів. Саме тому при досягненні порогу перколяції діелектрична проникність систем різко зростає [23]. Відмінність у зростанні діелектричної проникності для систем на основі поліетерів можна пояснити, використовуючи описаний вище підхід. Як видно з рис. 3, для систем на основі ПЕГ-10000, завдяки зростанню кристалічної фази, перколяційний кластер формується дуже щільним, що збільшує кількість контактів між нанотрубками, але знижує його поверхню взаємодії з полімерною матрицею. Для системи ПЕГ-400-ВНТ має місце випадкова перколяція, яка відбувається по всьому об'єму, що приводить до більш розгалуженої структури перколяційного кластера, який має більшу площу поверхні. Відомо, що ємність конденсатора прямопропорційна площі поверхні взаємодії з діелектриком, тому для системи на основі ПЕГ-400 діелектрична проникність, після порогу перколяції, виявляється більшою за проникність для системи ПЕГ-10000-ВНТ.

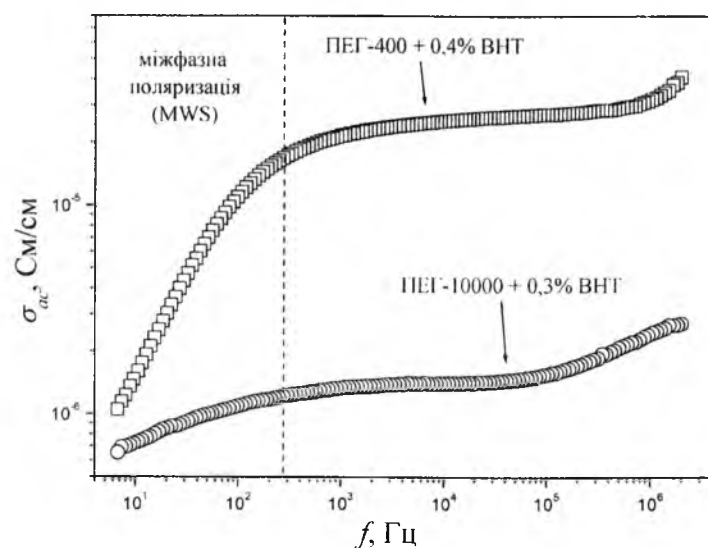


Рис. 5. Частотні залежності електропровідності для систем на основі поліетерів.

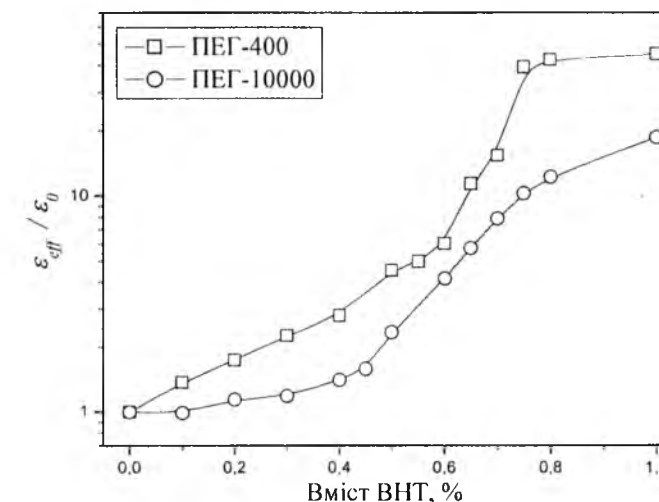


Рис. 6. Залежність діелектричної проникності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів. Залежність приведена у відносних координатах для кращої наочності.  $\epsilon_{eff}$  – діелектрична проникність наповненої системи,  $\epsilon_0$  – діелектрична проникність полімерної матриці.

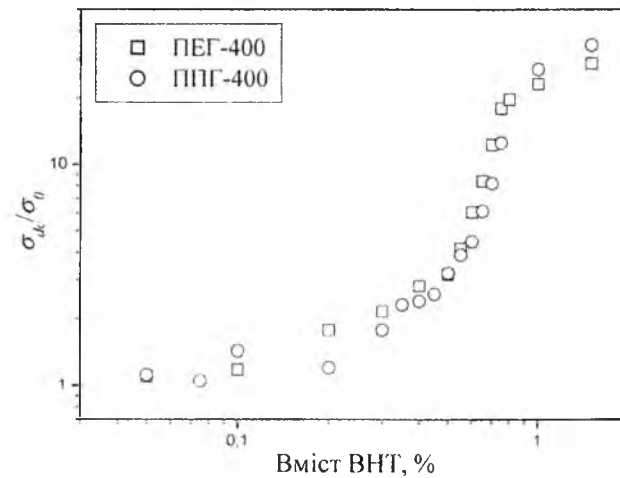


Рис. 7. Залежність електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі поліптерів.

Згідно з теорією перколяції, співвідношення між діелектричною проникністю та вмістом електропровідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону [9]:

$$\epsilon_{eff} \propto (p_c - p)^{-q} \text{ при } p < p_c, \quad (6)$$

де  $\epsilon_{eff}$  – діелектрична проникність нанонаповненої системи,  $p$  – масова частка електропровідного нанонаповнювача,  $p_c$  – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (порог перколяції),  $q$  – показник степеня, критичний індекс діелектричної проникності.

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівн. (6) для опису експериментальних даних (рис. 6.) визначили значення порогів перколяції  $p_c$  для систем на основі поліетерів. Значення порогів перколяції ( $p_c$ ) для систем ПЕГ-10000-ВНТ та ПЕГ-400-ВНТ становлять  $0,42 \pm 0,04$  % та  $0,57 \pm 0,04$  % відповідно. Ці значення добре корелюють зі значеннями порогів перколяції, отриманих з даних для електропровідності. Проте  $p_c$ , визначені з даних для діелектричної проникності є вищими за значення  $p_c$  для даних електропровідності. Ця відмінність пояснюється тим, що для різкого зростання електропровідності достатньо небагато електропровідних каналів, а для зростання діелектричної проникності необхідна більша їх кількість, що і приводить до вищих значень порогів перколяції.

## 2.2. Вплив топології полімерної матриці.

Важливим є питання впливу топології полімерної матриці на перколяційну поведінку нанонаповнених систем. Для його з'ясування були проведені дослідження електропровідності систем на основі поліетерів однакової молекулярної маси, але різної топологічної будови: поліетиленгліколю, який не має бічних відгалужень та поліпропіленгліколю, який має по одній бічній групі у кожній мономерній ланці. На рис. 7 приведені залежності електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі ПЕГ та ППГ.

З рис. 7 видно, що перколяційну криві для систем на основі ПЕГ та ППГ мають однаковий характер та однакові значення електропровідностей. Обидві системи проявляють перколяційну поведінку і характеризуються однаковим порогом перколяції. Відхилення експериментальних результатів для систем ПЕГ-ВНТ та ППГ-ВНТ, зображені на рис. 7 знаходяться у межах похибки. Отже, аналізуючи дані рис. 7, можна зробити висновок, що топологія полімерної матриці не впливає на перколяційну поведінку і на перколяційну характеристики нанонаповнених систем на основі поліетерів. Проте, на нашу думку, вплив топології можливо буде спостерігатися при більшій довжині бокових груп або при вищій молекулярній масі полімеру. Такі висновки потребують більш детальних експериментальних підтверджень, що і стане темою наших наступних публікацій.

## Висновки

В результаті проведених досліджень було вивчено вплив особливостей полімерної матриці на перколяційну поведінку систем на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що кристалічність полімерної матриці впливає на перколяційну поведінку нанонаповнених систем на основі поліетерів. Значення порогів перколяції для досліджуваних систем були визначені у рамках теорії перколяції та незалежного підходу і отримані результати показали значну кореляцію. Було зроблене припущення, що величина порогу перколяції обернено пропорційне до кристалічності полімерної матриці, так як для системи на основі ПЕГ-10000, поріг перколяції складав 0,39 %, а для системи на основі ПЕГ-400 - 0,50 %. Запропонована схема утворення перколяційного кластера у нанонаповнених системах з високим ступенем кристалічності. Встановлено, що у електропровідність систем, наповнених ВНТ, значний вклад вносять поляризаційні ефекти:

поляризація на межі полімер-наповнювач та поляризація, яка виникає між двома сусідніми нанотрубками, розділеними діелектриком. Діелектрична проникність систем на основі поліетерів також проявляє перколяційну поведінку. При досягненні порогу перколяції, для систем ПЕГ-400-ВНТ, діелектрична проникність зростає у 45 разів у порівнянні з ненаповненою матрицею. Було показано, що діелектрична проникність перколяційних систем залежить від розгалуженості перколяційного кластера. Така нелінійна поведінка діелектричної проникності дає змогу

використовувати дані системи для створення конденсаторів змінної ємності, а також різного типу діелектричних матеріалів. Перколяційна поведінка систем на основі поліетерів не залежить від топології полімерної матриці.

**Лисенков Е.А.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;  
**Яковлев Ю.В.** - аспірант відділу фізики полімерів;  
**Клепко В.В.** - доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу фізики полімерів.

- [1] C. Huang, Q. Zhang, J. Su, J. Appl. Phys. Lett. 82, 3502 (2003).
- [2] Y. Rao, P. Wong, IEEE Proc. Electron Compon. Technol. 59, 92 (2002).
- [3] T.K. Kundu, D. Chakravorty, Appl. Phys. Lett. 67, 2732 (1995).
- [4] C. Chiteme, D.S. McLachlan, Phys. Rev. B. 67, 024206 (2003).
- [5] Z.-M. Dang, J.-B. Wu, L.-Z. Fan, C.-W. Nan, Chem. Phys. Lett. 376, 389 (2003).
- [6] L. Wang, Z.-M. Dang, Appl. Phys. Lett. 87, 042903 (2005).
- [7] A. Spanoudaki, R. Pelster, Phys. Rev. B., 64, pp. 064205-064209 (2001).
- [8] Z.-M. Dang, Y.-H. Zhang, S. Tjong, Synth. Met. 146, 79 (2004).
- [9] Y.J. Li, M. Xu, J.Q. Feng, Z.-M. Dang, Appl. Phys. Lett. 89, 072902 (2006).
- [10] J. Xu, C.P. Wong, Appl. Phys. Lett. 87, 082907 (2005).
- [11] A. Boudenne, L. Ibos, M. Fois, J.C. Majeste, E. Gehin, Compos. A. 36, 1545 (2005).
- [12] Е.А. Лисенков, Ю.П. Гомза, В.В. Клепко, Ю.А. Куницький, Фізика і хімія твердого тіла, 11(2), 361 (2010).
- [13] A. Kyritsis, P. Pissis, J. Grammatikakis, J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics, 33, 1737 (1995).
- [14] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров (Химия, Ленинград, 1990).
- [15] H.W. Chen, F.C. Chang. Polymer 42, 9763 (2001).
- [16] S.D. McCullen, D.R. Stevens, W.A. Roberts, S.S. Ojha, L.I. Clarke, R.E. Gorga, Macromolecules 40(4), 997 (2007).
- [17] S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. 27(25), 1722 (1971).
- [18] I. Webman, J. Jortner, M.H. Cohen, Phys. Rev. B. 16(6), 2593 (1977).
- [19] S. Jana, W.-H. Zhong, J. of Appl. Polym. Sci. 106, 3359 (2007).
- [20] Z.-M. Dang, Y.-H. Lin, C.W. Nan, Adv. Mater. 15, 1625 (2003).
- [21] I. Chodak, I. Krupa, J. of Mater. Sci. Lett. 18, 1457 (1999).
- [22] F. Kremer, A. Schönhal, Broadband Dielectric Spectroscopy (Springer-Verlag, 2003).
- [23] D.J. Bergman, Y. Imry, Phys. Rev. Lett. 39, 1222 (1977).

УДК 620.1:678.07:678.01

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко, Ю.Д. Пахомов

## Наукове обґрунтування модельної ситуації руйнування вуглецевих волокон та утворення тріщин у матриці

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна  
Тел. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53

Досліджено величини запасеної енергії перед розривом промислових вуглецевих волокон, вуглецевих волокон з гранично-досяженою структурою і монокристалу графіту та встановлено їх залежність від фізико-механічних властивостей досліджуваних зразків. Показано вплив запасеної енергії у волокні перед розривом на процеси розвитку та розповсюдження тріщин у композиційному полімерному матеріалі. Знайдено оптимальні фізико-механічні характеристики волокна, що гальмують розвиток та розповсюдження тріщин.

**Ключові слова:** карбонові волокна, композиційний полімерний матеріал, запасена енергія, руйнування матриці, ефективна довжина волокна.

Стаття поступила до редакції 30.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Вуглецеві волокна (ВВ) мають велику радіальну і осову гетерогенність і дуже чутливі до різного роду поверхневих і об'ємних дефектів. Відносна уздовженість вуглецевих волокон під час розтягування знаходиться в межах 0,3-3,5% (меншим температурам кінцевої термообробки відповідає більша уздовженість). Частково карбонізовані і деякі карбонізовані органічні волокна мають відносну уздовженість до 8%.

Крихкість таких матеріалів приводить до варіації або розкиданості властивостей за елементами об'єму та за зразками з такого матеріалу внаслідок випадкових локальних збурювальних напруг і випадкового розподілу неоднорідностей в об'ємі волокон [1]. Це відбивається на високих значеннях коефіцієнтів варіації механічних показників властивостей у жмуті, за площами поперечних перерізів та за довжинами волокон. Ця гетерогенність пов'язана з неоднорідністю і власне технології вихідних волокон і додатково збільшується під час термообробки. Властивості ВВ багато у чому залежать від коливання параметрів технологічного процесу і відрізняються для різних партій однієї марки як за середніми показниками, так і за дисперсією [2]. Розподіл міцності ВВ за елементами об'єму, в жмуті та між партіями підпорядковується ймовірному закону Вейбулла [2], а для окремих волокон – закону Гавса [3;4]. Розподіл модуля

пружності ВВ підпорядковується нормальному або Вейбулла законам [3].

Міцність ВВ типу високо модульних (НМ) і висококоміцних (НТ) різних марок коливається в межах від  $2,25 \pm 0,12$  до  $3,05 \pm 0,35$  ГПа, а модуль пружності - від  $210 \pm 15$  до  $415 \pm 35$  ГПа [2]. Коливання механічних властивостей різних марок ВВ, які визначаються за однією методикою випробувань, знаходяться в межах від  $1,56 \pm 0,64$  до  $3,24 \pm 0,94$  ГПа для міцності, від  $204 \pm 53$  до  $585 \pm 140$  ГПа - для модуля пружності, від  $0,36 \pm 0,12$  до  $1,4 \pm 0,2\%$  для відносного уздовження під час розтягування і від  $21,9 \pm 4,19$  до  $62,1 \pm 23,9$  мкм - для площі поперечного перерізу [5]. Коефіцієнти варіації міцності однієї партії ВВ знаходяться в межах 12-53%, модуля пружності – 8-30%, відносного уздовження під час розриву – 14-39%, площі поперечного перерізу – 9-40% [2;3;6;7]

Міцність ( $\sigma_B$ ) і модуль пружності ( $E_B$ ) ВВ під час випробувань залежать від їх базової довжини та площі поперечного перерізу [6]. Під час збільшення довжини ВВ від 5 до 50 мм міцність зменшується на 33%, від 5 до 100 мкм - на 50% [8] Під час зміни площі поперечного перерізу ВВ від 15-20 до 150 - 200 мкм міцність зменшується від 4,5 - 4,9 до 0,6 ГПа, а модуль пружності - від 480 до 100 ГПа [6].

### I. Експериментальні передумови руйнування вуглецевих волокон

Методи механічних випробувань ВВ на сьогодні, ще недостатньо відпрацьовані, і тому властивості тонких і крихких матеріалів, якими є ВВ, залежать від способу отримання зразків. Як правило, дослідження міцності ВВ проводять на базі 10 мм. Але при зміні довжини ВВ від 1 до 70 мм міцність зменшується від  $3,89 \pm 1,2$  до  $1,86 \pm 0,69$  ГПа за коефіцієнтів варіації - від 26,3 до 39,1% [2].

Враховуючи, що під час динамічного контакту зразків полімерних композитів з металевими контртілами деформується і зношується шар зразка менше 50-200 мкм, то необхідно знати величини міцності, модуля пружності та інших фізико-механічних властивостей ВВ для бази, яка в першому наближенні дорівнює ефективній довжині волокна (10-20 величин середнього діаметра волокна  $d_f = 4-12,5$  мкм, тобто  $l_B = 40-250$  мкм). Екстраполяцією кривої  $\sigma_B = \exp [f(l_B)]$  до  $l_B \rightarrow 0$ , знайдено, що міцність ВВ дорівнює 7 ГПа [8]. У лабораторних умовах отримані ВВ з середньою міцністю 6,9 ГПа [2], а при легуванні 0,2 - 0,3% бора отримали ВВ із середнім 900 ГПа і максимальним 1070 ГПа модулем пружності [9].

Теоретичне значення міцності гексагональної ґратки графіту дорівнює 120 -136 ГПа, а модуля пружності – 934 - 1020 ГПа [10]. Гранично досяжна міцність такої шаруватої структури дорівнює 99-115 ГПа [10]. За даними [7] гранично досяжна міцність ВВ діаметром 4 мкм дорівнює 24 ГПа, модуль пружності 1070 ГПа. Для монокристалів графіту отримані значення міцності 20 - 24,5 ГПа і модуля пружності 570 - 1000 ГПа [3;10]. Гранична міцність ВВ реалізується за 0,3 - 1,5%-ої деформації [11;12].

### II. Теоретична частина та результати розрахунків

Можна прогнозувати, що поверхневому руйнуванню під час тертя та зношування передують накопичення пошкоджень у матриці та волокні полімерного композиту, які безпосередньо знаходяться у поверхневому контактному шарі і будуть визначальними. Цей процес пов'язують з вивільненням енергії пружної деформації [13]. Цієї енергії може виявитися достатньо для ініціювання катастрофічного макроруйнування.

Величина запасеної енергії перед розривом

волокна визначається за [13] так:

$$\xi = \frac{\sigma_B^2}{2E_B} \cdot \frac{\pi \sigma_B^2}{4} \quad (1)$$

Залежність запасеної енергії перед розривом вуглецевих волокон від їх довжини  $l_B$  показана на рис.1. На рис.1 приведені також розрахункові дані для монокристалу графіту і вуглецевого волокна з гранично досяжною структурою.

З наведених даних видно, що величина  $\xi$  залежить від співвідношення міцносних і пружних властивостей волокна. Величина  $\xi$  збільшується для досконалих графітованих структур, є мінімальною для волокон типу висококоміцних (НТ) та низькомодульних (LM) і зменшується при зменшенні довжини волокна. Незалежно від величини запасеної енергії у волокні перед розривом, на утворення тріщин у матриці витрачається однакова кількість енергії [13].

Енергія розвитку і розповсюдження тріщин визначається за [13] так:

$$\xi^* = \gamma_{ef} F_{TP} \quad (2)$$

де  $\gamma_{ef}$  – ефективна поверхнева енергія ( $\gamma_{ef} = 10^2$  Дж/м<sup>2</sup>) [14];  $F_{TP}$  – площа тріщини.

На рис. 2 показана залежність енергії розповсюдження тріщини  $\xi^*$  у матриці від питомої запасеної енергії перед розривом вуглецевого волокна ( $\sigma_B^2/2E_B$ ) для різних волокон. Із рис.2 видно, що енергія розвитку і розповсюдження тріщини (площа тріщини) в матриці пропорційна енергії ( $\sigma_B^2/2E_B$ ), а не величині пружного скорочення вуглецевого волокна після розриву  $\sigma_B/E_B$ .

Із цього витікає, що більша частина запасеної енергії у волокні йде на розвиток і розповсюдження тріщини у матриці і волокні, та на руйнування самого вуглецевого волокна. За допомогою рис. 2 виявлені чотири типи вуглецевих волокон: 1 - частково карбонізовані; 2,3,4 - із специфічними співвідношеннями міцносних і пружних властивостей за певних діаметрі і довжині волокна. Прийнявши рівність (1) та (2), знаходимо, що пружна енергія вивільнюється із об'єму з довжиною волокна  $l_B^*$  [13]:

$$l_B^* = \frac{8\gamma_{ef} F_{TP} E_B}{\pi \sigma_B \cdot d_B^2} \quad (3)$$

В'язке гальмування розвитку та розповсюдження тріщини знаходимо при  $\sigma_B/2E_B \rightarrow 0$ , яке залежить від довжини волокна: за  $l_B^* = 100$  мкм  $\xi_{cr}^* = 0,012$  мкДж; за  $l_B^* = 500$  мкм  $\xi_{cr}^* = 0,055$  мкДж, а  $l_B^* = (4-40)d_B$ , що

Таблиця 1

Волокно	Ефективна довжина вуглецевого волокна		Критична довжина волокна, мкм [13]
	Довжина вихідного волокна		
	100 мкм	500 мкм	
Карбонізоване ( $T_k = 1123K$ ) LM УТМ-8 із ГЦ	42	212	12-21
Графітоване ( $T_k = 2673K$ ) LM ТГН-2м із ГЦ	73	365	20-36
Графітоване ( $T_k = 2673K$ ) НМ ВМН-4 із ПАН	47	238	14-24



можна зіставити з ефективною і критичною довжиною волокна (табл.1).

Оскільки опір руйнуванню вуглецевих волокон залежить від довжини, то, приймаючи гіпотезу про руйнування композиту шляхом послідовного дроблення армуючих елементів на відрізки, які при цьому весь час зменшуються, з підвищенням рівня напруження, знайдемо  $l_{ef}$  з урахуванням забезпечення опору руйнуванню композиту відповідно  $K_f = 0,95$  частки міцності безперервних волокон та коефіцієнта  $B$ , який враховує

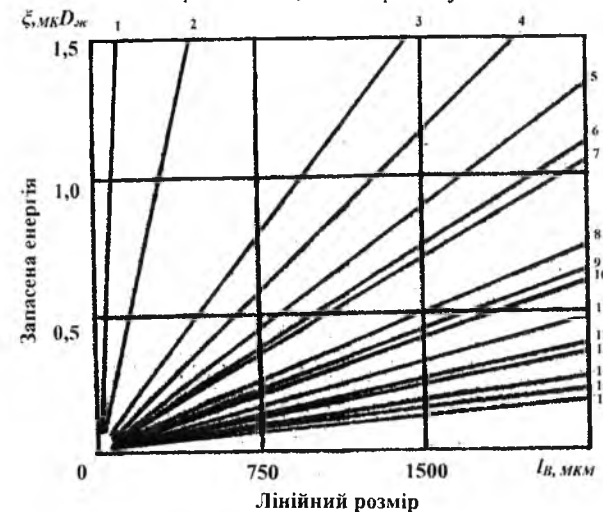


Рис.1

Рис. 1. Залежність запасеної енергії перед розривом монокристалу графіту і вуглецевого волокна від лінійного розміру частинки графіту і вуглецевого волокна: 1 – гексагональна гратка графіту (теоретичні дані); 2 – ВВ з гранично досяжною структурою; 3 – 16 – різні типи промислових вуглецевих волокон.

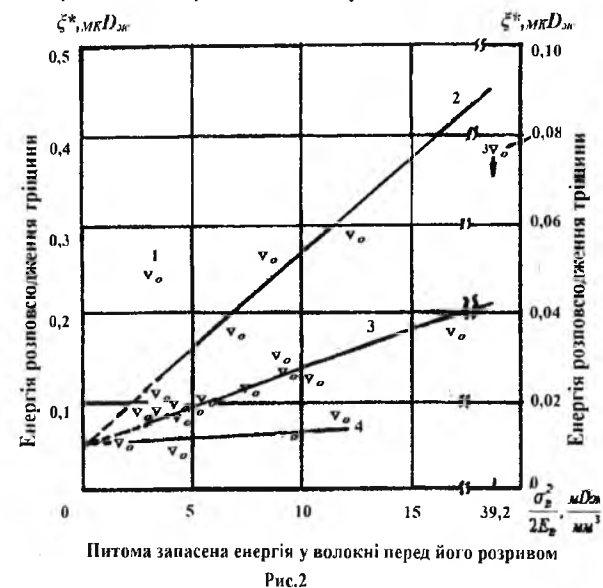


Рис.2

Рис. 2. Залежність енергії розвитку і розповсюдження тріщини у полімерній матриці, ініційованої розривом вуглецевих волокон довжиною  $\sigma_B = 500$  мкм ( $\nabla$ , ліва ордината) та  $\sigma_B = 100$  мкм (o, права ордината) від питомої запасеної енергії у волокну перед його розривом: 1 - частково

карбонізоване волокно; 2,3,4 групи вуглецевих волокон.

Розподіл пружних напруг на кінцях волокон ( $B=0,5$ [15]):

$$l_{ef} = \frac{(1-B) \cdot l_{KP}}{(1-K_f) \cdot K_\xi} \quad (4)$$

де  $K_\xi$  – коефіцієнт, який враховує частку запасеної енергії у волокну перед розривом, яка йде на розвиток і розповсюдження тріщини у матриці ( $K_\xi = 0,95$ ).

Виходячи з цих даних і, враховуючи, що  $l_{ef} = 12-30$  мкм [16], згідно [12], в односпрямованих карбопластиках більшою мірою реалізується міцності (95%) і пружні (92%) властивості ВВ типу НТ, ніж НМ (40-70% міцносних і 94% пружних властивостей), знаходимо для ВВ типу НТ за  $\sigma_B: l_{KP} = 10$  мкм;  $l_{ef} = 126-316$  мкм; те ж саме для ВВ типу НТ за  $E_B: l_{KP} = 6,254$  мкм;  $l_{ef} = 79-198$  мкм; для ВВ типу НМ за  $\sigma_B: l_{KP} = 0,83-1,67$  мкм;  $l_{ef} = 12-53$  мкм; те ж саме для ВВ типу НМ за  $E_B: l_{KP} = 8,33$  мкм;  $l_{ef} = 105-263$  мкм.

Таким чином, ефективна довжина вуглецевих волокон, яку можна використати в односпрямованих карбопластиках антифрикційного призначення, лежить в межах 12 - 316 мкм.

Як руйнування волокна, так і утворення і розвиток тріщин відбувається шляхом вибуху. Тут грає роль густина, потужність і спрямованість вивільнення енергії у локальному об'ємі (не обов'язково у дефектному). Чим більше упорядкована структура волокна і більше його модуль пружності, тим більша енергія вивільнюється під час розриву волокна (рис. 1). Акти руйнування волокон і матриці носять ймовірний характер, причому ймовірність кожного наступного акту не залежить від попереднього.

Кінцевий розмір руйнування визначається не тільки величиною вивільненої енергії пружної деформації ВВ, але й енергоємністю системи, її здатністю вирівнювати велику локальну деформацію та здатністю до дисипації та поглинання цієї енергії, не допускаючи не тільки концентрації статичних напружень, але й квазидинамічного перенавантаження системи. Поглинання системою вивільненої енергії може йти шляхом пластичної деформації, утворенням субмікротріщин в матриці, а також відшаруванням волокна від матриці.

Можна показати, що шляхами досягнення енергоємної оптимальної системи полімерного композиту є попереднє руйнування волокон при високих механічних енергіях (швидкостях деформації і напруженнях), створення щільнопакованої структури з широким розподілом волокон за довжинами (закон розподілу повинен відповідати розподілу міцності волокон у жмуті та розподілу за ділянками волокна і розподілу під час механічного руйнування), модифікація волокна шарами матеріалу з високою пластичністю.

## Висновки

1. Результати розрахунків запасеної енергії перед розривом промислових вуглецевих волокон, вуглецевих волокон з гранично-досяжною структурою та монокристалу графіту показали, що величина цієї енергії залежить від довжини, співвідношення міцносних і пружних властивостей волокна: величина цієї енергії збільшується для досконалих графітових структур, високомодульних графітованих волокон і є мінімальною для високоміцних і низькомодульних карбонізованих волокон.

2. Розрахунками показано, що більша частина запасеної енергії у волокну перед розривом йде на розвиток і розповсюдження тріщини у матриці і волокну, та на руйнування вуглецевого волокна. За цією ознакою виявлено чотири типи вуглецевих волокон: частковокарбонізовані та три із

специфічними співвідношеннями міцносних і пружних властивостей за певних діаметрах і довжинах.

3. Показано, що в'язке гальмування розвитку і розповсюдження тріщини збільшується із зменшенням довжини волокна, яку можна зіставити з ефективною і критичною довжиною. За середніми величинами міцності і модуля пружності розрахована ефективна (12-316 мкм) і критична (0,83-10 мкм) довжини волокна. Показано, що ефективна довжина волокна залежить від довжини вихідного волокна і лежить в межах 42-365 мкм за вихідної довжини 100 - 500 мкм.

**Сіренко Г.О.** – академік Академії технологічних наук України, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;  
**Пахомов Ю.Д.** – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] Л. Браугман, Р. Крока. Композиционные материалы. Разрушение и усталость. 5. 486 (Мир, 1978).
- [2] Г.С. Петелиной, И. Л. Светловой, С.З. Бокштейна. Волокнистые композиционные материалы. 284 (Мир, 1967).
- [3] Г. Иенкава. Углеродные волокна. 8(9). 543 (Хемін, 1970).
- [4] А.А. Кошкин. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. 376 (Химия, 1974).
- [5] Г.Купно. Волокнистые материалы для армирования пластмасс. Углеродное волокно. 29(5). 29-34 (1981).
- [6] Л.Н. Кобец. Исследование стабильности физико-механических свойств углеродных волокон. 3. 430 (Механика полимеров, 1975).
- [7] Л.Н. Кобец. Исследование стабильности физико-механических свойств углеродных волокон. 6. 1005 (Механика полимеров, 1975).
- [8] А.А. Кошкин, П.Ф. Кошнова. Механические и физико-химические свойства углеродных волокон. 23(3). 259 (1978).
- [9] А.С.Филалков, В. Л.Михайлова, П.В. Полякова, Г.Д. Турвич. Влияние бора на формирование структуры высокомолекулярных углеродных волокон. 3. 533-535 (Механика полимеров, 1973).
- [10] К.Е. Перележкин. Сравнительная оценка теоретической, предельно достижимой прочности и жесткости ориентированных слоистых структур. 2. 73-78 (Физико-химическая механика материалов, 1972).
- [11] В.Я. Варшавский. Композиционные материалы на основе углеродных волокон. Химия и технология высокомолекулярных соединений: Итоги науки и техники. 9. 161-208 (ВИНИТИ, 1977).
- [12] Д.М. Каршиное, В.И. Олейник. Полимеры и композиционные материалы на их основе в технике. 180 (Киев, Наукова думка, 1981).
- [13] А.М. Лексовский, А.Абдуманов, Р.М. Ахунов. Влияние освобождаемой энергии упругой деформации разрываемых волокон и энергоёмкости системы на развитие разрушения композиционных материалов. 6. 1004-1010 (Механика композиционных материалов, 1984).
- [14] R.L. Young. The mechanical properties of epoxy resins. 2<sup>nd</sup> Effect of plastic deformation upon crack propagation II. 15. 1823-1831 (1980).
- [15] М.С. Лопте-Хитинге. Статистическая геометрия случайных поверхностей. Гидродинамическая неустойчивость. 124-167 (Мир, 1964).
- [16] Х.Л. Кортеп. Разрушение армированных пластиков. 340 (Мир, 1967).

H.O. Sirenko, Yu.D. Pakhomov

## Scientific Rationale for the Model Situation of Destruction of Carbon Fibers and Crack Formation in the Matrix

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine  
Tel: (0342) 776415; (096) 813 93 53

By results of researches where found depends of stored energy before rupture of various types of carbon fibers, and found their dependence on physical and mechanical properties of samples. Displaying influence of stored energy in the fiber before rupture on the processes of propagation of cracks in composite polymer materials. Were found optimal physical and mechanical properties of fibers, that impede processes of propagation of cracks.

**Keywords:** carbon fibers, composite polymer material, stored energy, destruction of the matrix, effective length of fiber.

УДК 546.42

ISSN 1729-4428

С.Г. Орловська, М.С. Шкоронадо, Ю.А. Шевченко, А.О. Односталко  
**Дослідження високотемпературного тепломасообміну та окислення зразків тугоплавких металів в повітрі**

*Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,  
Одеса, Україна, вул. Дворянська, 2, 65082, (048) 723-62-27, svetor@rambler.ru*

Вивчено стаціонарні режими високотемпературного тепломасообміну та окислення дрітків тугоплавких металів (вольфраму і молибдену), що нагріваються електричним струмом в повітрі. Досліджено кінетику зростання оксидного шару на поверхні зразків та встановлено закон окислення цих металів при визначених температурах. За використанням експериментальних даних отримано значення енергії активації реакції окислення вольфраму і молибдену в повітрі.

**Ключові слова:** тепломасообмін, кінетика окислення, метали, оксиди металів, енергія активації.

*Стаття постуила до редакції 23.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.*

**Вступ**

Широке застосування тугоплавких металів вольфраму і молибдену та їх оксидів в різних галузях промисловості і техніці викликає необхідність ґрунтовних досліджень їх поведінки при високих температурах в агресивних середовищах. Вольфрам і молибден при нагріванні активно окислюються в повітрі. Встановлено, що при певних температурах [1,2] на поверхні первинної оксидної плівки вольфраму утворюються ниткоподібні та гіллясті кристали оксиду, а на поверхні молибдену оксидні структури формуються у вигляді пластин, які згодом розростаються і з'єднуються між собою [2].

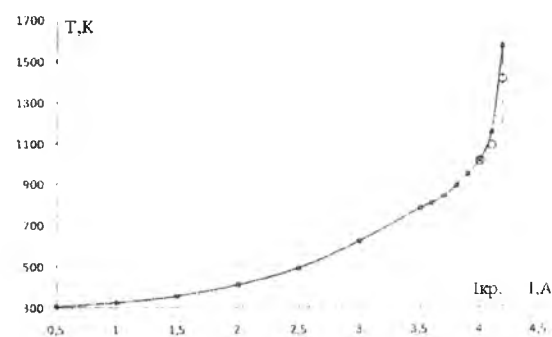
В літературі недостатньо повно висвітлено питання про послідовність фізико-хімічних процесів при високотемпературному окисленні вказаних металів, впливу фазових переходів на кінетику окислення та утворення оксидних структур на поверхні зразків. Метою роботи є вивчення закономірностей формування оксидних шарів на поверхні вольфраму і молибдену в стаціонарних високотемпературних станах та дослідження кінетики окислення цих металів в повітрі.

**1. Експериментальні дослідження високотемпературного тепломасообміну та окислення**

Вивчення високотемпературного тепломасообміну і кінетики окислення металів

проводилося на експериментальному стенді, де було реалізовано декілька методів дослідження: електротермографічний метод, який давав змогу визначити усереднену температуру зразка [3,4]; яскравісної пірометрії та оптико-цифровий методи, за допомогою яких було визначено температуру в фіксованій точці зразка та розподіл температури на його поверхні [5]. Для дослідів використовувалися вольфрамові і молибденові провідники завдовжки  $l = 100$  мм з початковим діаметром  $d_0 = 200-210$  мкм, які нагрівалися електричним струмом в повітрі при атмосферному тиску. В результаті експериментальних досліджень вивчені стаціонарні режими тепломасообміну і окислення металевих дрітків при різних значеннях струму нагрівання.

На рис. 1 представлено залежність стаціонарної



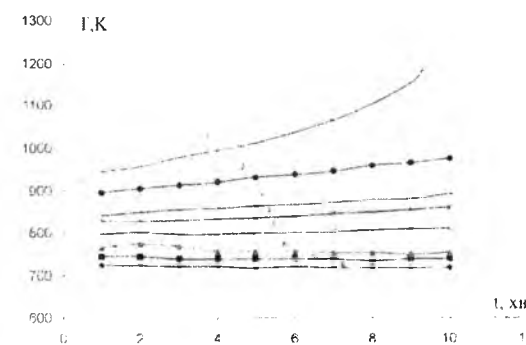
**Рис. 1.** Залежність стаціонарної температури вольфрамового дротика від сили струму. —•— електротермографічний метод, ооо – метод яскравісної пірометрії.

температури вольфрамового дротика від сили

струму, що його нагріває. Крива, що з'єднує точки, є вимірами за допомогою електротермографічного методу. На стадії свігіння температура дротика визначалась також за допомогою пірометра яскравості (незабарвлені кружки). Слід відмітити добре узгодження температур, отриманих різними методами.

Аналіз отриманих результатів показує, що до температури 700 К стаціонарні стани провідника визначалися рівністю, з одного боку, теплового потоку за законом Джоуля-Ленца, що нагріває провідник, і, з іншого боку, конвективного теплового потоку від його поверхні до газу та теплового потоку теплопровідністю до кінців провідника, які замикались на клемі. При температурах вищих вказаного значення на поверхні провідника починає протікати процес окислення з виділенням тепла і утворенням оксидного шару. При температурах більших за 1000 К виникає свігіння дротика, внаслідок чого зростають тепловтрати на випромінювання. Виділення тепла за рахунок хімічної реакції окислення призводить до зростання температури зразка та збільшення на його поверхні товщини оксидного шару. Різке зростання температури при незначному збільшенні сили струму визначає критичний перехід до нестационарного високошвидкісного режиму окислення при  $I = I_{кр}$  (рис. 1), внаслідок чого температура дротика сягає високих значень (близьких до температури плавлення металу), що призводить до його руйнування.

Слід зазначити, що за температур, близьких до критичних умов на поверхні вольфрамового дротика інтенсивно протікають фазові переходи: плавлення оксидного шару та його випаровування. Ці процеси також сприяють збільшенню швидкості окислення, внаслідок покращення умов доступу кисню до поверхні металу. Тому, при струмах, близьких до критичного значення, тепломасообмін і окислення зразка протікають в квазістаціонарному режимі, внаслідок постійного зростання температури. Це проілюстровано на рис. 2, де надаються часові залежності температури вольфрамового дротика в



**Рис. 2.** Температурні режими окислення вольфрамового дротика. 1  $I = 4$  А, 2  $I = 3.9$  А, 3  $I = 3.85$  А, 4  $I = 3.8$  А, 5  $I = 3.7$  А, 6  $I = 3.6$  А, 7  $I = 3.5$  А, 8  $I = 3.4$  А.

різних високотемпературних станах. До значення

сили струму 3.9 А реалізуються стаціонарні стани. При нагріванні провідника струмом 4А спостерігається збільшення температури провідника з плином часу, що обумовлено розігріванням за рахунок тепла реакції окислення, яка протікає на його поверхні. Однак на початковій стадії можна говорити про квазістаціонарний режим тепломасообміну.

Вимірювання температурних полів по довжині провідника за методикою, розробленою авторами в [5], привело до висновку, що навіть поблизу критичних значень сили струму більша частина провідника характеризується стаціонарною температурою.

У роботі проведено досліді, спрямовані на вивчення кінетики окислення вольфраму в повітрі і особливостей росту оксидного шару на його поверхні в різних стаціонарних за температурою станах. Для цього використовувалися дротики однакових геометричних розмірів, які нагрівалися фіксованим струмом протягом різного часу. Після закінчення кожного досліді проводилося визначення товщини оксидного шару, утвореного на поверхні провідника. Для цього визначався зовнішній діаметр окисленого провідника  $d_0$  по його довжині. Потім механічним шляхом віддалявся оксидний шар і визначався діаметр не окисленого металевого залишку  $d_m$ . Товщина оксидного покриття у фіксованій точці по довжині провідника знаходилася, як  $h = (d_0 - d_m)/2$ .

На рис. 3 представлено зображення перерізу



**Рис. 3.** Електронне зображення перерізу окисленого вольфрамового дроту.

окисленого вольфрамового дротика, зробленого за допомогою електронного мікроскопу. По центру знаходиться не окислений залишок, в якому зерна вольфраму розміщені перпендикулярно напрямку зростання кристалів оксиду. Видно, що товщина оксидного шару сягає діаметру не окисленого стрижня, а в окремих місцях перевищує його майже в 2 рази.

На рис. 4, представлені результати щодо впливу часу окислення на розподіл оксидного шару по довжині провідника за його стаціонарної температури 760 К. Видно, що для даної температури на поверхні вольфрамового провідника утворюються не дуже товсті оксидні покриття. Із збільшенням часу

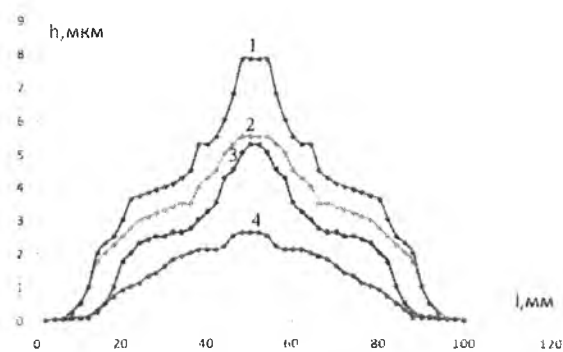


Рис. 4. Розподіл товщини оксиду повздовж вольфрамового дротика ( $d_b = 210$  мкм,  $l = 100$  мм) при температурі 760K (силі струму  $I = 3.5$  А) і різних часах окислення: 1)  $t = 20$  хв., 2)  $t = 15$  хв., 3)  $t = 10$  хв., 4)  $t = 5$  хв.

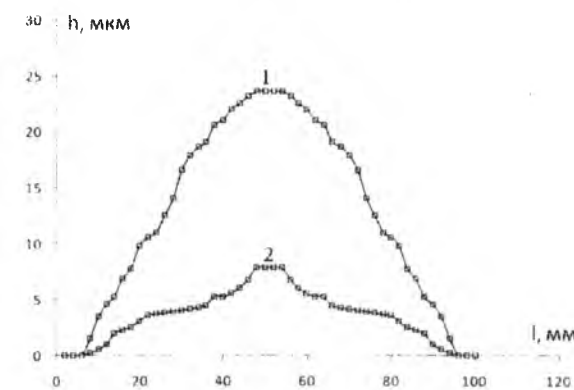


Рис. 5. Розподіл товщини оксиду повздовж молібденового (1) і вольфрамового (2) дроту.  $T = 760$  K,  $t = 20$  хв.

окислення товщина оксидного шару зростає. При цьому оксидний шар по довжині провідника зростає нерівномірно: на деякій ділянці по центру зразка товщина оксидного шару максимальна. Це пояснюється збільшенням теплового потоку на кінцях дротика.

На поверхні молібдену за тих же умов експерименту утворюється оксидний шар більшої товщини (рис. 5). Фазові переходи в оксидному шарі впливають на інтенсивність окислення молібдену. Оксидний шар, що складається в основному триоксиду молібдену, плавиться при температурах 1050-1070 K [6]. При наявності рідкої фази швидкість окислення зростає. Водночас збільшується і швидкість випаровування оксиду. Процеси окислення і високотемпературного тепломасообміну протікають зі зростаючою швидкістю, внаслідок чого температура дротика зростає і він руйнується за температури, близької до температури плавлення молібдену. Критичне значення сили струму, при якому відбувається перехід до нестационарного режиму окислення, для молібдену на 0.4 А менше, ніж для вольфраму.

Використовуючи отримані значення товщини оксидного шару по довжині провідника, нами були вивчені залежності усередненої товщини оксидного шару на вибраній ділянці провідника  $\langle h \rangle$  і квадрата

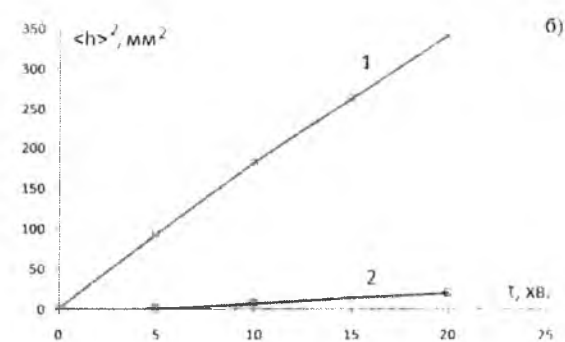
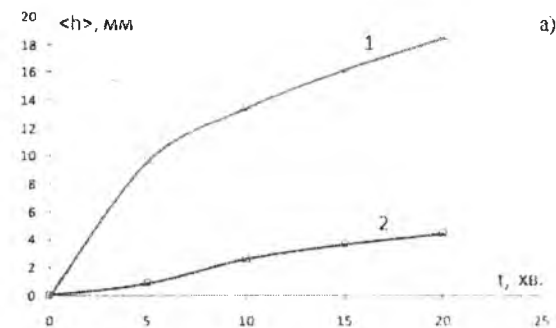


Рис. 6. Кінетика окислення вольфрамового дротика при різних температурах. а)  $\langle h \rangle(t)$ , б)  $\langle h^2 \rangle(t)$ . 1)  $T = 806$  K, 2)  $T = 760$  K.

цієї величини  $\langle h^2 \rangle$  від часу в різних стаціонарних станах. Представлені на рис. 6 залежності  $\langle h \rangle(t)$  і  $\langle h^2 \rangle(t)$  для температур вольфрамового дротика 760 K ( $I = 3.5$  А) і 806 K ( $I = 3.7$  А) вказують на параболічний закон окислення.

В результаті обробки експериментальних даних для товщини оксидних покриттів, утворених на поверхні вольфраму, і температур, при яких відбувається процес окислення, було визначено константу швидкості окислення і енергію активації взаємодії вольфраму з киснем повітря. У температурному інтервалі  $T = 740$  K–850 K було отримано значення енергії активації  $E = 39,08$  ккал/моль.

В результаті дослідження квазістаціонарних режимів окислення молібдену в температурному інтервалі, близькому до температури плавлення оксиду, отримано значення енергії активації  $E = 47,6$  ккал/моль.

## Висновки

В результаті дослідження стаціонарних високотемпературних режимів тепломасообміну дротиків тугоплавких металів, які нагрівались електричним струмом в повітрі, доведено, що помітне окислення вольфраму починається при температурах вище 700 K. Встановлено, що в інтервалі температур 700 K–900 K, вольфрам окислюється за параболічним законом. Знайдено значення енергії активації взаємодії вольфраму з киснем повітря. Досліджено кінетику зростання оксидного шару на поверхні молібденових зразків. Отримано, що фазові перетворення (плавлення та

випаровування оксиду молібдену) значно впливають на швидкість його окислення. Доведено, що перехід від стаціонарного режиму окислення до нестационарного для молібденового дротика відбувається при меншому значенні сили струму, ніж для вольфрамового. Знайдено значення енергії активації окислення молібдену для температур, близьких до температури плавлення оксиду.

Орловська С.Г. – к.ф.-м.н., доцент, зав. науково-дослідної лабораторії;  
Шкоропато М.С. – к.ф.-м.н., науковий співробітник науково-дослідної лабораторії;  
Шевченко Ю.А. – аспірантка;  
Односталко А.О. – студентка.

- [1] С.Г. Орловська, М.С. Шкоропато, Ф.Ф. Карімова, Фізика і хімія твердого тіла, 14(3), 527 (2013).
- [2] С.Г. Орловська, М.С. Шкоропато, Ф.Ф. Карімова, Фізика і хімія твердого тіла, 13(3), 733 (2012).
- [3] В.В. Барелко, В.Г. Абрамов, А.Г. Мержанов, Журнал физической химии, XLIII (11), 2828 (1969).
- [4] В.В. Калинин, С.Г. Орловская, Т.В. Грызунова, Теплофизика высоких температур, 41(3), 465 (2003).
- [5] С.Г. Орловская, Ф.Ф. Каримова, М.С. Шкоропато, Инженерно - физический журнал, 84(2), 368 (2011).
- [6] П.А. Кофстал, Высокотемпературное окисление металлов (Мир, Москва, 1969).

S.G. Orlovskaya, M.S. Shkoropado, U.A. Shevchenko, A.O. Odnostalko

## Research of High-Temperature Heat and Mass Transfer and Oxidation of Samples of Refractory Metals in the Air

Odessa I.I. Mechnikov National University  
Odessa, Ukraine, Dvoryanskaya str. 2, 65082, (048) 723-62-27, [svetor-a@rambler.ru](mailto:svetor-a@rambler.ru)

The stationary modes of high temperature heat and mass transfer and the oxidation of conductors of refractory metals (tungsten and molybdenum) in the air are studied. The kinetics of oxides growth on the surface of these metals is investigated; the law of oxidation at different temperatures is established. The activation energy values for the reaction of tungsten and molybdenum oxidation in the air are defined.

**Keywords:** heat and mass transfer, kinetics of oxidation, metals, metal oxides, activation energy.

УДК 539.51. 541.1. 621.794

ISSN 1729-4428

В.О. Коцюбинський<sup>1</sup>, А.Б. Груб'як<sup>1</sup>, В.В. Мокляк<sup>2</sup>

## Синтез мезопористих оксидів заліза золь-гель цитратним методом. II. Контроль морфологічних характеристик

<sup>1</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, [kotsuybyskyi@mail.ru](mailto:kotsuybyskyi@mail.ru)  
<sup>2</sup>Інститут металофізики ім. П. В. Курдюмова НАН України  
бульв. Акад. Вернадського, 36, 03680, МСП, Київ-142, Україна, [mytsev@mail.ru](mailto:mytsev@mail.ru)

Робота присвячена дослідженню механізму формування мезопористого магеміту  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в результаті термічного розкладу гідрату цитрату заліза та впливу умов золь-гель синтезу на його морфологічні особливості. Показано, що контроль рН реакційного середовища дозволяє керувати перебігом процесу гелеутворення у водному розчині мономерів цитратів заліза. Термічний розклад ксерогелів гідратів цитратів заліза різного типу відкриває можливість отримання мезопористого магеміту з передбачуваними значеннями величини питомої площі поверхні та розподілу пор за розмірами.

**Ключові слова:** золь-гель синтез, цитрати заліза, ксерогель, магеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , мезопориста структура.

Стаття поступила до редакції 16.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

У першій частині роботи [1] було проведено детальний аналіз перебігу фізико-хімічних процесів золь-гель цитратного синтезу мезопористих оксидів заліза – гідролізу вихідних прекурсорів (нітрату заліза та лимонної кислоти), утворення гідроксидних комплексів цитрату заліза та їх поліконденсації. Було показано, що при значеннях  $\text{pH} < 3$  в реакційному середовищі формуються нестійкі моноядерні бідентатні гідроксидні комплекси цитрату заліза, тоді як при  $\text{pH} > 5-6$  формуються тридентатні моноядерні йони. Наступна частина наукового дослідження присвячена вивченню процесу формування нанодисперсних оксидів заліза в результаті термічного розкладу кристалогідратів цитратів заліза, отриманих при різних значеннях рН реакційного середовища.

### I. Синтез мезопористих оксидів заліза та методи їх дослідження

Щоб отримати прекурсори для синтезу мезопористих оксидів заліза застосовано модифікований цитратний золь-гель метод [2]. Водні розчини  $0,3\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  та  $0,3\text{M C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  повільно змішу-

валися з неперервним перемішуванням при температурі  $35\text{-}45^\circ\text{C}$ . На цьому етапі було сформовано дві системи – в першому випадку не відбувалося коректування рН реакційного середовища і після змішування зафіксовано величину  $\text{pH} = 0,6$ . В другому випадку додатково вводився розчин аміаку, і після змішування вихідних розчинів рН середовища було доведено до значення 5,5. Враховуючи попередні дослідження, можна стверджувати, що в першому випадку (зразки системи 1) в результаті послідовного перебігу реакцій гідролізу, оляції та поліконденсації вихідних речовин формуватимуться порівняно нестійкі моноядерні бідентатні комплекси цитрату заліза, тоді як у другому випадку для відносно вищих значень рН (зразки системи 2) очікується домінування тридентатних цитратних комплексів заліза. Отримані колоїдні розчини висушувалися на повітрі протягом 5-6 днів при  $70^\circ\text{C}$  і в подальшому відпалювали на повітрі при температурах  $125\text{-}500^\circ\text{C}$  протягом 1,5 год. Для дослідження матеріалів застосовано методи рентгенофазового аналізу, месбауерівської спектроскопії, імпедансної спектроскопії, дериватографічного аналізу, адсорбційної порометрії та скануючої електронної мікроскопії. Метою роботи було встановити вплив умов синтезу на фазовий склад та морфологічні особливості оксидів заліза.

### II. Результати досліджень та їх обговорення

Дериватографічний аналіз отриманих матеріалів, здійснений в атмосфері аргону дозволив визначити температурні межі фазових перетворень, що відбуваються при їх відпалі (рис. 1). Хід термогравімеричних кривих в обох випадках є однотипним, що свідчить про перебіг близьких процесів при відпалі матеріалів обох систем. Початок фазових змін фіксується вже при  $100^\circ\text{C}$ . Для системи 2 при температурі  $107^\circ\text{C}$  спостерігається перший максимум швидкості дегідратації, причому спостерігається незначна втрата маси в діапазоні температур  $100\text{-}140^\circ\text{C}$ . Для системи 1 спостерігається стрибкоподібна дегідратація у вузькому околі температур близько  $146^\circ\text{C}$ . Очевидно, спостережувані відмінності пояснюються різною структурою ксерогелю: для випадку системи 1 в результаті багатоядерної консенсації формується неоднорідна структура кристалогідрату цитрату заліза і на поверхні матеріалу утворюється щільна полімерна плівка, термічний розклад якої відбувається при відносно вищих температурах, ніж ксерогелю у внутрішньому шарі. В другому випадку макроструктура ксерогелю є зернистою, що забезпечує

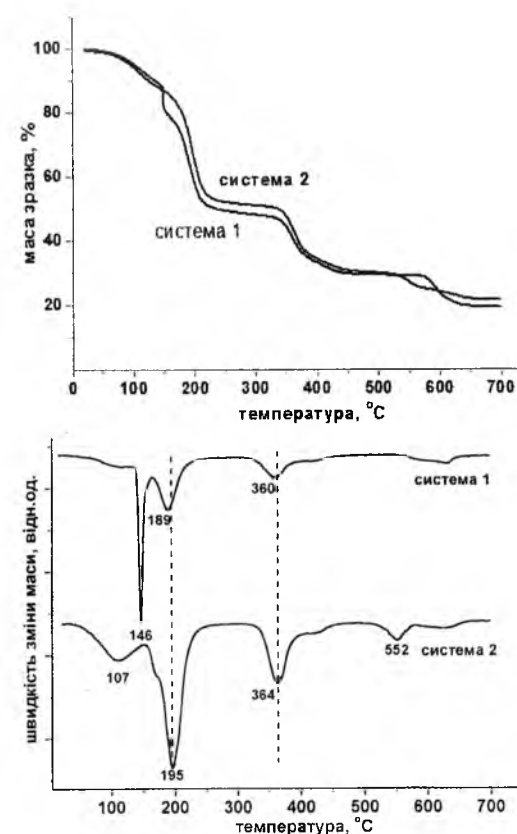


Рис. 1. Результати термогравімеричного аналізу кристалогідратів цитратів заліза систем 1 та 2 (а)

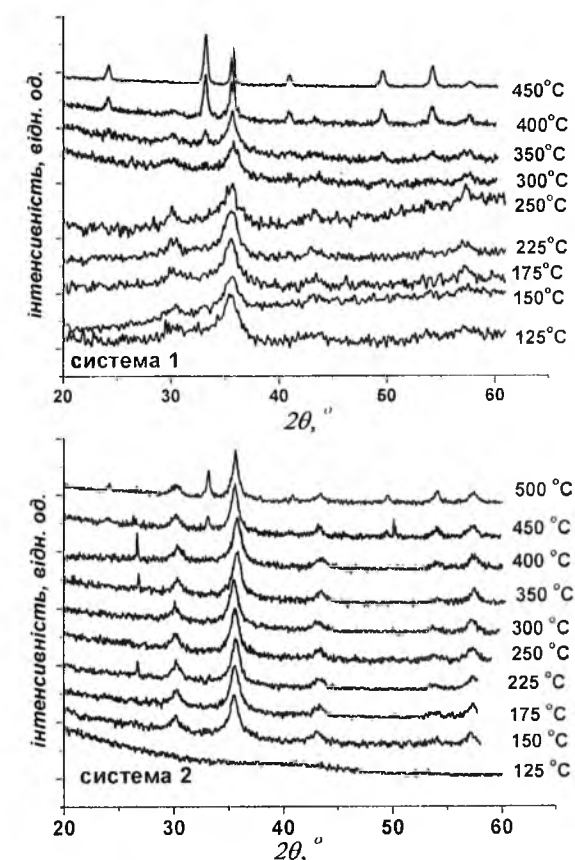


Рис. 2. Дифрактограми матеріалів систем 1 (а) та системи 2 (б), отриманих ізохронним відпалом (1,5 год) при різних температурах відпалу.

перебіг реакції у всьому об'ємі при відносно нижчій температурі.

Монотонна втрата маси в температурному інтервалі  $100\text{-}150^\circ\text{C}$  пов'язана з вилученням адсорбованої води та початком процесу розкладу кристалогідрату цитрату заліза і формуванням фази оксиду заліза. Матеріал системи 1, отриманий відпалом при температурі  $125^\circ\text{C}$  ідентифікується як слабокристалічний магеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 2). Відповідно до результатів месбауерівської спектроскопії (рис. 3), залізо у цій фазі перебуває у високоспіновому стані  $\text{Fe}^{3+}$  в октаедричному ближньому оточенні. Месбауерівський спектр апроксимується суперпозицією двох дублетних компонент з близькими значеннями ізомерного зсуву  $\delta = 0,32\text{-}0,33$  мм/с та різними значеннями квадрупольного розщеплення ( $0,89$  і  $0,65$  мм/с), що відповідає двом нееквівалентним позиціям ядер  $^{57}\text{Fe}$ , які знаходяться в внутрішніх та приповерхневих шарах частинок матеріалу системи 1. Парамагнітна складова спектрів пояснюється проявом явища суперпарамагнетизму [3].



В той же час матеріал системи 2, отриманий при тих же умовах (відпал при температурі 125 °С) є рентгеноаморфним з параметрами месбауерівського спектру аналогічними для зразка системи 1. Отриманий результат пояснюється початком термічного розкладу ксерогелю цитрату заліза системи 2 та формуванням зародків фази магеміту. Основний етап втрати маси для обох систем розпочинається в околі температур 165 °С, до цього моменту для обох систем інтегральна втрата маси становить близько 20%. Максимум швидкості зменшення маси для цього етапу припадає на температурний діапазон 189-195 °С. Ймовірно, цей етап, який триває до температури близько 250 °С, пов'язаний з ефузією вуглекислого газу та водяної пари через пори ксерогелю і з паралельним утворенням оксидних фаз. Важливо, що цей етап не знаходить ніякого відображення на рентгенодифрактограмах та месбауерівських спектрах матеріалів системи 1, отриманих відпалом при відповідних температурах. Таким чином, зародження та формування кристалітів оксидної фази розпочинається при температурах 100 - 125 °С. Водночас для системи 2 формування оксидної фази фіксується після відпалу при температурі 150 °С, причому на месбауерівському спектрі цього зразка чітко фіксується присутність фази з атомами заліза в стані феромагнітного впорядкування, що проявляється у вигляді розмитої секстиплетної компоненти.

Різниця між месбауерівськими спектрами зразків досліджуваних систем, отриманих при однакових температурах відпалу визначається, ймовірно, різницею в розмірах частинок матеріалів. Матеріали системи 1 отримані в діапазоні температур 125 - 250 °С формуються з частинок, для яких виконуються умови переходу в суперпарамагнітний стан. Враховуючи, що значення константи анізотропії для магеміту становить  $1,2 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup> [4], можна стверджувати, що верхня межа розміру таких частинок - 10 - 12 нм. Для матеріалів системи 2 відносний вміст секстиплетної компоненти спектру монотонно збільшується з ростом температури відпалу. Для матеріалу, синтезованого відпалом ксерогелю при температурі 250 °С, ця компонента стає домінуючою. Ріст частинок матеріалу та зумовлений цим спад відносного вмісту дублетної складової спектру продовжується до температури відпалу 400 °С.

Рентгеноструктурне розділення фаз магеміту та магнетиту, особливо для ультрадисперсних зразків, утруднене, оскільки дифрактограма дефектної шпінелі  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  відрізняється від дифрактограми оберненої шпінелі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  появою слабких додаткових рефлексів (111), (222) та (511) внаслідок впорядкування кисневих вакансій в октаедричних позиціях структури  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Крім того, кристалографічно ізоморфні магеміт та магнетит відрізняються присутністю в останньому іонів  $\text{Fe}^{2+}$ . Відомо, що магеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  метастабільний і трансформується в гематит, причому температура фазового переходу залежить від розмірів частинок матеріалу, стану їх поверхні та присутності і типу домішкових фаз.

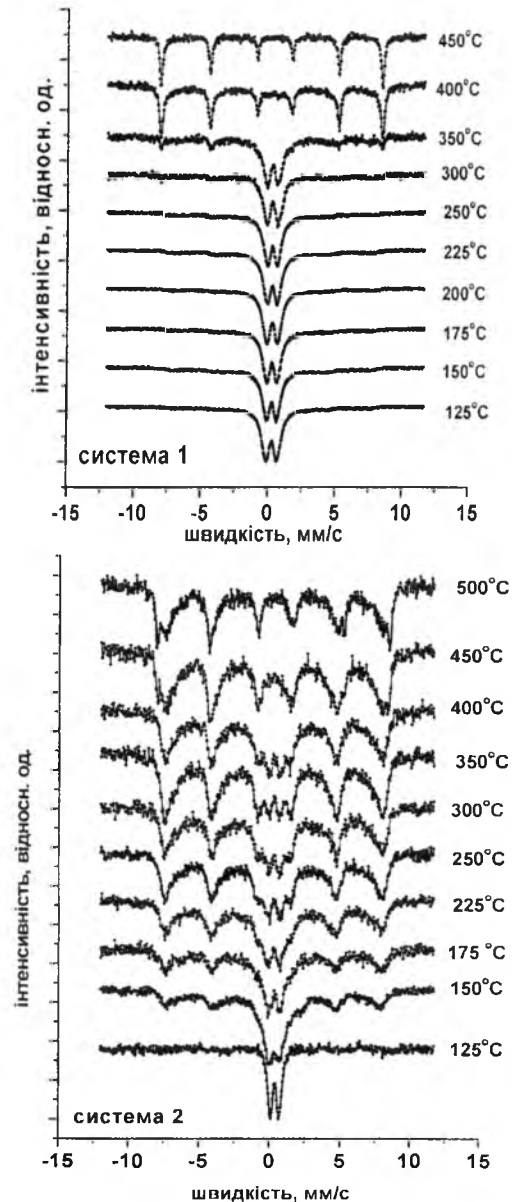


Рис 3. Месбауерівські спектри зразків системи 1 (а) та системи 2 (б).

Зокрема, за даними [5] при прожарюванні наночастинок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  розмірами близько 25 нм фазовий перехід фіксувався при температурі 500 °С. Аналогічні дані щодо фазового переходу мікросталічного магеміту приведено в роботі [6], в якій трансформація структури оксиду заліза спостерігався в діапазоні температур 510-660 °С. Водночас для наночастинок магеміту температура фазового переходу знижується і для матеріалу з розмірами частинок 5-50 нм змінюється в діапазоні 250 °С - 450 °С [7]. Це можна пояснити переходом  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для частинок мінімальних розмірів з наступною кристалізацією гематиту на сформованих в результаті цього зародкових центрах. Магнетит при окисленні трансформується в магеміт при температурі близько 220 °С, причому значення має як розмір частинок так і тривалість термообробки [8]. Суттєвою відмінністю між  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  є їх електронна структура та, відповідно, електропровідні властивості. Ширина забороненої зони для мікросталічного магеміту

відповідно до даних [9] рівна 2,06 еВ, в той час як для магнетиту вона становить тільки 0,1 еВ [10]. Питома провідність магнетиту становить  $10^3 - 10^7$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> [11], тоді як для магеміту ця характеристика нижча на 8-9 порядків.

Частотні залежності дійсної частини питомої провідності досліджуваних систем  $\sigma(\omega)$  отримувалися методом імпедансної спектроскопії (рис. 4). Екстраполяція горизонтальних ділянок кривих  $\sigma(\omega)$  в області низьких частот дозволила визначити частотно незалежну складову провідності, яка для досліджуваних систем лежить в діапазоні  $10^{-6} - 10^{-7}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Таким чином в результаті відпалу при температурі 250 °С ксерогелів кристалогідратів цитратів заліза сформованих при нуклеації комплексів обох типів утворюється нанодисперсний магеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

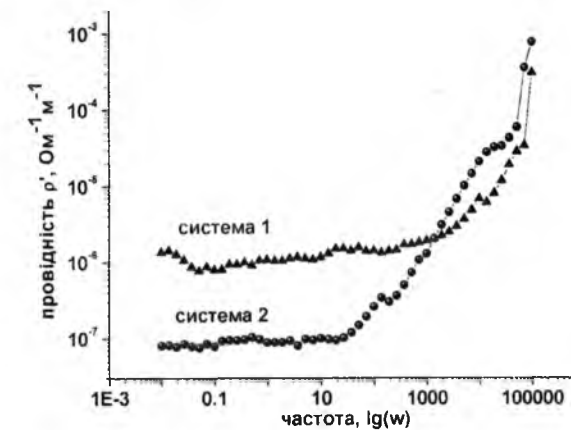


Рис. 4. Частотні залежності дійсної складової питомої провідності для матеріалів систем 1 та 2 отриманих відпалом при температурі 250 °С.

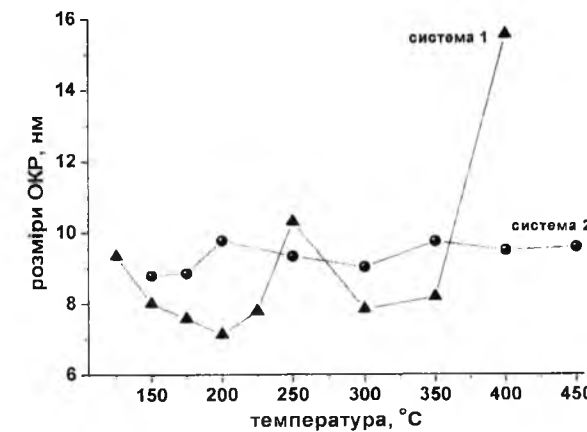


Рис. 5. Залежність розмірів ОКР для фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  зразків систем 1 та 2 отриманих при різних температурах відпалу.

Застосовуючи формулу Дебая-Шерера були простежені зміни розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) для фаз  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для досліджуваних систем. Розрахунки проводились на основі визначення ширин рефлексів (220), (311) та

(511) для фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 5) і рефлексів (012), (104), (110) та (116) для фази  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Встановлено, що в той час, як для зразків фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  системи 1 спостерігається немонотонна залежність розмірів ОКР від температури відпалу з локальним максимумом для 250 °С, наступним спадом та подальшим різким зростанням, то для зразків системи 2 середні розміри кристалітів фази  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  змінюються порівняно мало.

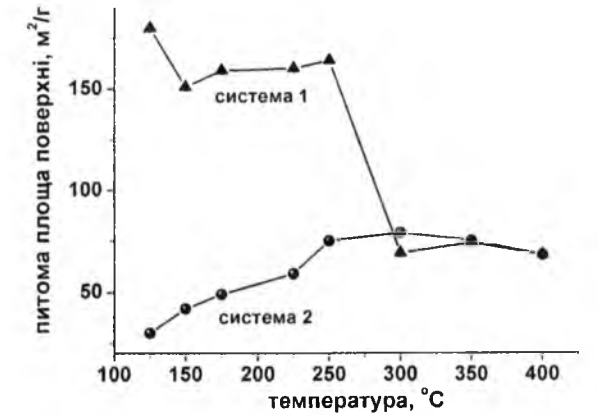


Рис. 6. Залежність питомої площі поверхонь матеріалів систем 1 та 2 від температури відпалу.

Така поведінка повністю узгоджується з даними про температурно-індуковані зміни морфології досліджуваних матеріалів, отриманими методом ізотермічної адсорбції азоту. Було простежено динаміку зміни питомих площ поверхонь отриманих оксидів заліза від температури відпалу (рис. 6) та визначено розподіл пор за розмірами для цих матеріалів.

Встановлено, що для системи 1 спостерігається спад величини питомої площі поверхні від 176 до 147 м<sup>2</sup>/г при рості температури відпалу від 125 до 150 °С з наступною стабілізацією аж до температури відпалу 250 °С, що повністю узгоджується з наведеними вище міркуваннями. Водночас, для зразків системи 2 в цьому температурному діапазоні спостерігається монотонний ріст питомої площі поверхні в інтервалі значень 29 - 75 м<sup>2</sup>/г, що поряд з фактом укрупнення частинок матеріалу, пояснюється ростом їх пористості в результаті виділення газоподібних продуктів - саме в околі температур 200-250 °С завершується температурний діапазон максимальної швидкості втрата маси. При температурах вищих 250 °С для цієї системи спостерігається стабілізація значень питомої площі поверхні з тенденцією до їх спаду. Відносна втрата маси в діапазоні температур 125 - 250 °С для обох систем становить близько 38%. Очевидно, що різниця в морфологічних характеристиках матеріалів зумовлена відмінностями в будові вихідних ксерогелів, сформованими ще на стадії поліконденсації золю.

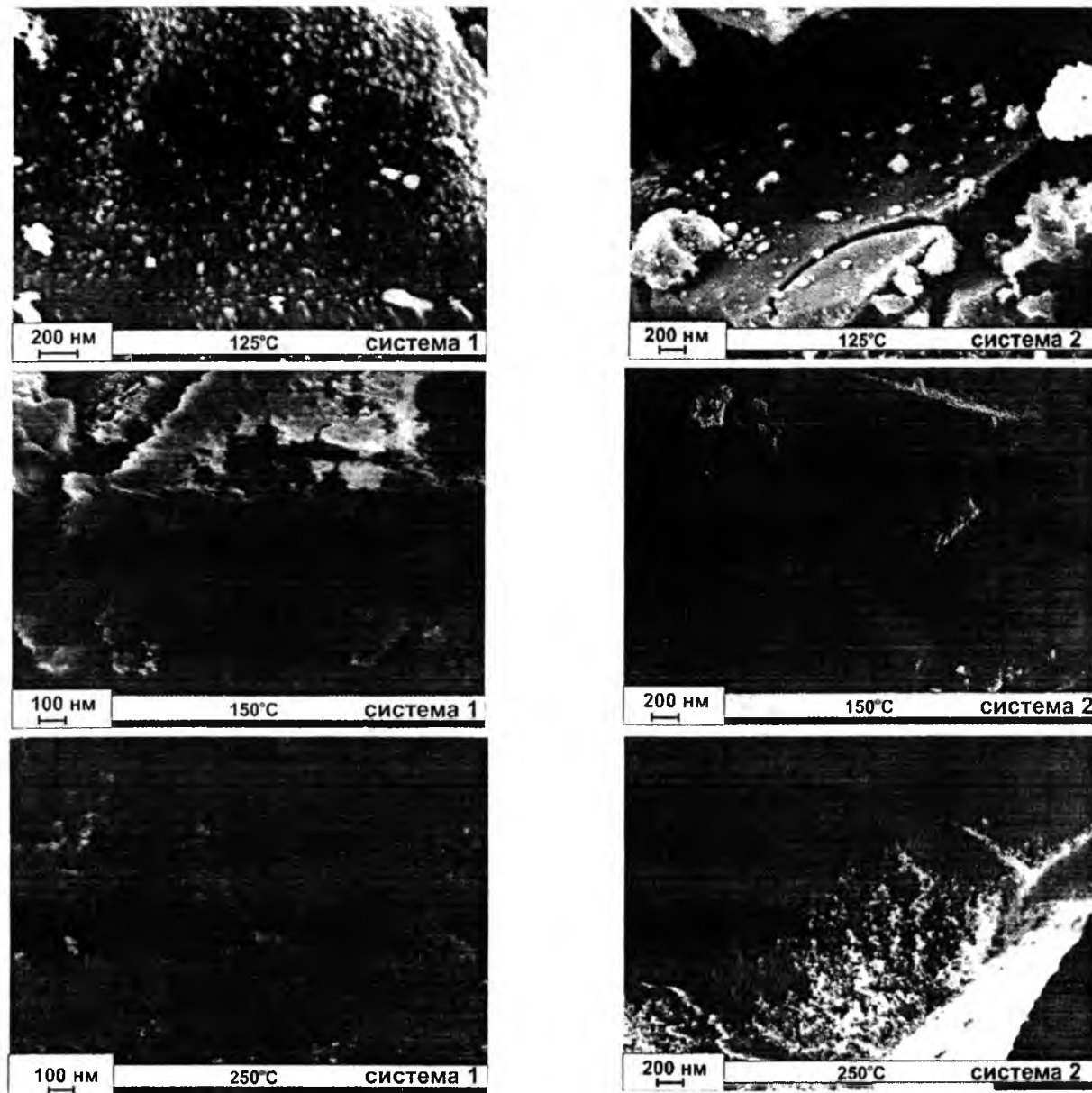


Рис. 7. СЕМ зображення поверхні зразків системи 1 отриманих відпалом при 125, 150 та 250°C.

В кислому середовищі (рН близький до 2) лімітуючим фактором гелеутворення є швидкість реакції поліконденсації. По всьому об'єму золю утворюється велика кількість мономерів та олігомерів з реакційними групами, об'єднання яких веде до формування слабкорозгалужених полімерних ланцюгів; кластери конденсуються і формують полімерну сітку з порами малого радіусу [12]. Таким чином, для випадку системи 1 реалізувалася реакція обмеженої агрегації кластерів. В середовищі з  $pH > 5$  лімітуючим фактором процесу гелеутворення є гідроліз, кластери ростуть за рахунок об'єднання мономерів, полімерна сітка формується відносно великими блоками і гель характеризується наявністю пор відносно великого радіусу – реакція обмеженого росту кластерів з мономерів (механізм Ідена) [12]. Таким чином, тримірна сітка гелю

Рис. 8. СЕМ зображення поверхні зразків системи 2 отриманих відпалом при 125, 150 та 250°C.

утворюється в результаті взаємодії окремих кластерів, що і спостерігається для системи 2.

Для системи 1 на початковому етапі відпалу відбувається руйнування щільного ксерогелю з одночасним спікання частинок, при цьому спостерігається конкуренція двох процесів – диспергування матеріалу при газовиділенні внаслідок розкладу цитрату заліза, та спікання утворених при цьому частинок магеміту (рис. 7). Для системи 2 при температурі 125 °C морфологічних змін поверхні блоків ксерогелю не відбувається, їх руйнування фіксується при температурі 150 °C. В діапазоні температур 175-250°C процеси газовиділення різко інтенсифікуються, матеріал диспергується при збереженні блочної макроструктури (рис. 8).

Залежність питомого об'єму пор від їх розміру для обох систем характеризується наявністю мезопор розміром 3 - 8 нм, причому для системи 1 характерними є порівняно вищі значення питомого

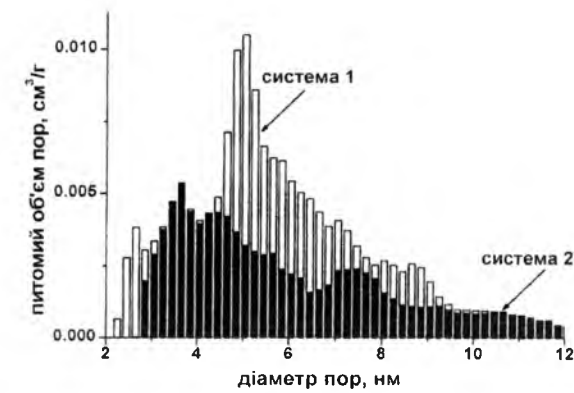


Рис. 9. Розподіл пор за розмірами для матеріалів систем 1 та 2 отриманих відпалом при температурі 250°C.

об'єму пор (рис. 9). Основний вклад у об'єм пор системи 1 роблять мезопори розміром в околі 5 нм, тоді як в системі 2 переважають мезопори розміром 3 - 4 нм.

Ріст температури відпалу до 300°C для системи 1 веде до появи слідів магнітвпорядкованої фази, яка для зразка отриманого при температурі відпалу 350 °C за рентгеноструктурними та месбауерівськими даними є гематитом. Фазовий перехід магеміт – гематит завершується в діапазоні температур 350 – 400 °C.

В той же час на месбауерівських спектрах зразків системи 2 компонента із значеннями ефективного магнітного поля на ядрі та квадрупольного розщеплення, яка однозначно відповідає при-

сутності фази гематиту, фіксується для температури відпалу 450 °C. Проте, на відміну від системи 1 для зразків системи 2, отриманих при температурі 500 °C відносний вміст фази гематиту є меншим, порівняно з фазою магеміту.

## Висновки

Експериментально показано, що зміна величини рН реакційного середовища при отриманні ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза та варіації температури термообробки дозволяє отримати мезопористий магеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  з контрольованими значеннями величини питомої площі поверхні та розподілу пор за розмірами. Проведено детальне вивчення змін фазового складу та магнітної мікроструктури оксидів заліза, отриманих при відпалі ксерогелів кристалогідратів цитратів заліза, які були синтезовані за умови домінування у вихідному золі моноядерних гідрокомплексів цитрату заліза: бідентатних при  $pH = 0,6$  та тридентатних при  $pH = 5,5$ .

**Коцюбинський В.О.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Груб'як А.Б.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Мокляк В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок.

- [1] В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, А.Б. Груб'як, Фізика і хімія твердого тіла 14(4), 565 (2013).
- [2] В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, А.Б. Груб'як, Наноструктурное материаловедение 1, 3 (2013).
- [3] С.В. Вонсовский, Магнетизм («Наука», Москва, 1971).
- [4] I.M. Coey, D. Khalafalla. Phys Status Solidi A 11(1), 229 (1972).
- [5] S.K. Sahoo, K. Agarwal, A.K. Singh, B.G. Polke, K.C. Raha. International Journal of Engineering, Science and Technology 2(8), 118 (2010).
- [6] Ö. Özdemir, S.K. Banerjee, Geophysical Research Letters 11(3), 161 (2012).
- [7] D.K. Bora, A. Braun, S. Erat, O. Safonova, T. Graule, E.C. Constable, Current Applied Physics 12(3), 817 (2012).
- [8] K. Haneda, A.H. Morrish, J. Phys. Colloques, 38(4), 321 (1977).
- [9] A. Cabot, V.F. Puentes, E. Shevchenko, Y. Yin, L. Balcells, M. A. Marcus, J. Am. Chem. Soc. 129(34), 10358 (2007).
- [10] K.-S. Jung, K.-W. Sung, Magnetite: Electrochemical Properties And Its Role On Flow Accelerated Corrosion («Nova Science Publishers», Daejeon, 2010).
- [11] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses («Wiley-VCH, Weinheim», Germany, 2003).
- [12] H.J. Herrmann, Physics reports 3(139), 153 (1986).

V.O. Kotsyubynsky<sup>1</sup>, A.B. Hrubiyak<sup>1</sup>, V.V. Moklyak<sup>2</sup>**Synthesis of Mesoporous Iron Oxides by Citrate Sol-Gel Method.  
II. Morphological Characteristics Control**<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine,  
[v\\_kotsyubynsky@mail.ru](mailto:v_kotsyubynsky@mail.ru)<sup>2</sup>Institute of Metal Physics, National Academy of Science, 36 Ac. Vernadsky Boulevard., Kyiv, 03680, Ukraine, [myvmyv@mail.ru](mailto:myvmyv@mail.ru)

The mechanism of mesoporous maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  by thermal decomposition of iron citrate hydrate was investigated and the influence of sol-gel synthesis conditions on its morphological characteristics was studied. It was shown that the gelation process in aqueous solution of iron citrates monomers depends on pH level of reaction medium. Thermal decomposition of iron citrate xerogels allows to obtain the mesoporous maghemite with predictable specific surface area and pore size distribution.

**Keywords:** sol-gel synthesis, iron citrate, xerogel, maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mesoporous structure.

УДК 621.762

ISSN 1729-4428

О.Ю. Попов, О.О. Бобришев, О.Ю. Клепко, В.А. Макара

**Структура та механічні характеристики реакційно-пресованих  
композитів системи Ti – B – Al***Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, пр. акад. Глушкова, 4,  
03187, Київ, Україна, [klerko21@i.ua](mailto:klerko21@i.ua), [alexey.popov1861@gmail.com](mailto:alexey.popov1861@gmail.com)*

Метод реакційного гарячого пресування суміші порошоків титану, алюмінію та бору використаний для синтезу дрібнодисперсних матеріалів системи TiB<sub>2</sub>-Al без попереднього розмелу порошоків. Показано, що протікання фізико-хімічної взаємодії між компонентами шихти в процесі гарячого пресування дозволяє отримати компактні зразки в інтервалі температур 1600 - 1800 °С і тиску 20 МПа впродовж 8 хвилин.

**Ключові слова:** кераміка, реакційне пресування, механічні характеристики, диборид титана.

*Стаття поступила до редакції 07.07.2013; прийнята до друку 15.03.2014.*

**Вступ**

Високі фізико-механічні характеристики дибориду титана, такі як твердість, температура плавлення та модуль Юнга, дозволяють використовувати матеріали на його основі для виготовлення ріжучого інструмента, зносостійких деталей, пластин для бронезилетів.

Основною проблемою широкого використання кераміки на основі диборида титана є досить повільна консолідація шихти [1]. Наприклад, для отримання компактних виробів автори [1] проводили гаряче пресування порошку TiB<sub>2</sub> з розміром зерна близько 1 мкм при температурі 1900 °С і тиску 30 МПа впродовж 120 хвилин. При цьому в [1] відмічено, що розмір зерна збільшується під час синтезу до 14 мкм. Тріщиностійкість не перевищувала 6,2 МПа·м<sup>1/2</sup>.

Автори [2] також вказують на те, що при пресуванні порошку дибориду титана з розміром зерен близько 1 мкм при температурі 1800 °С і тиску 30 МПа впродовж години, густина зразка не перевищувала 96 %. Однак, в [2] вказано спосіб вирішення цієї проблеми шляхом введення в шихту 10 % дисиліциду молібдену. В цьому випадку вдається досягнути густини 100% впродовж години при температурі 1700 °С.

Перспективним способом здешевлення керамічного виробництва та, одночасно, підвищення експлуатаційних властивостей кераміки є метод реакційного синтезу, коли необхідні фази формуються в процесі гарячого пресування (або спікання) вихідних порошоків [3]. Даний спосіб дозволяє не тільки знизити температуру ізотермічної

витримки, але й суттєво інтенсифікувати процеси ущільнення матеріалів[4].

Авторами [5] було показано, що нагрівання суміші порошоків титана і бора в молярному співвідношенні 1:2 до температури понад 1200 °С призводить до формування фази TiB<sub>2</sub> внаслідок взаємодії титану з бором за умовним рівнянням реакції:



Крім того, згідно [6] алюміній інтенсифікує протікання реакції між титаном і бором; в результаті утворення TiB<sub>2</sub> починається при більш низькій температурі і завершується набагато швидше.

Представлена робота є дослідженням можливості синтезу компактних зразків дибориду титана в результаті взаємодії між титаном і бором у присутності алюмінію під час ущільнення шихти.

**I. Методика виготовлення та  
дослідження зразків**

Для приготування шихти змішували порошки титана та бора (50 мкм) і додавали 20 % алюмінію від маси суміші. В результаті співвідношення компонентів шихти було наступним: Ti (59 %) – B (24 %) – Al (17 %).

Експериментальні зразки були отримані шляхом гарячого пресування отриманих порошоків на установці з резистивним нагріванням без захисної атмосфери при температурах 1600–1800 °С і часах ізотермічної витримки від 2 до 16 хвилин під тиском 20 МПа (табл. 1). Швидкість нагрівання при температурах понад 1000 °С складала 80 °С/хв.

Таблиця 1

Умови синтезу та характеристики зразків

№ зразка	Тиск, МПа	t, хв.	Температура, °С	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	H <sub>v</sub> , ГПа	K <sub>IC</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>
1	20	2	1700	3,6	8	6,1
2	20	4	1700	3,7	17	7,7
3	20	8	1700	4,1	23	7,8
4	20	16	1700	4,2	17	9,0
5	20	4	1600	3,2	16	7,6
6	20	4	1800	4,2	19	9,2

Виготовлені зразки мали циліндричну форму діаметром 10 мм і висотою 5 мм. Вони шліфувались і полірувались за допомогою алмазних паст різної дисперсності. Фазовий склад зразків досліджувався методом рентгенівського фазового аналізу на установці ДРОН-3 (мідне випромінювання). Густина визначалась методом гідростатичного зважування. Структура зразків вивчалась методами оптичної та електронної мікроскопії (растровий електронний мікроскоп EVO 50XVP). Вимірювання мікротвердості та тріщиностійкості проводилось методом Віккерса за методикою, описаною авторами [7]. Навантаження на індентор складало 5 Н та 150 Н відповідно.

Похибки при вимірюванні густини зразків не перевищували 0,1 г/см<sup>3</sup>, твердості – 2 ГПа, тріщиностійкості – 0,5 МПа·м<sup>1/2</sup>.

## II. Експериментальні результати та їх обговорення

### Густина і механічні характеристики.

Спираючись на результати [5, 6], була виготовлена серія компактних зразків при різних температурах ізотермічної витримки (№ № 1 - 4, див. табл. 1). Теоретично розрахована густина композиційного матеріалу 83 % TiB<sub>2</sub> – 17 % Al [5] становить 4 г/см<sup>3</sup>. Експериментальні значення густин, а також температурна і часова залежність зазначені в таблиці 1 і на рисунках 1, 2.

При невеликих часах ізотермічної витримки (рис. 1) кількість пор складає близько 15%. Із збільшенням часу витримки при температурі 1700 °С густина матеріалу зростає і досягає максимального значення при витримці 16 хвилин. Температурна залежність ущільнення характеризується монотонним зростанням густини з підвищенням

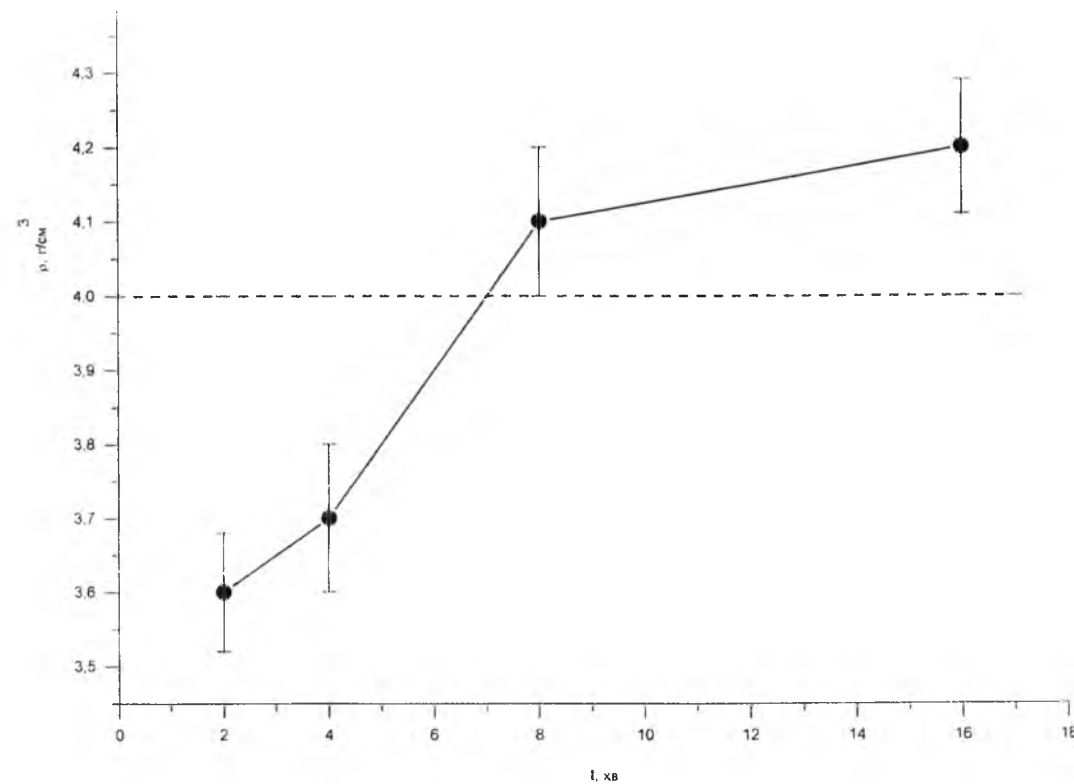


Рис. 1. Залежність густини зразків від часу ізотермічної витримки. Температура синтезу 1700 °С. Пунктирна лінія відповідає густині композита TiB<sub>2</sub>–Al [5].

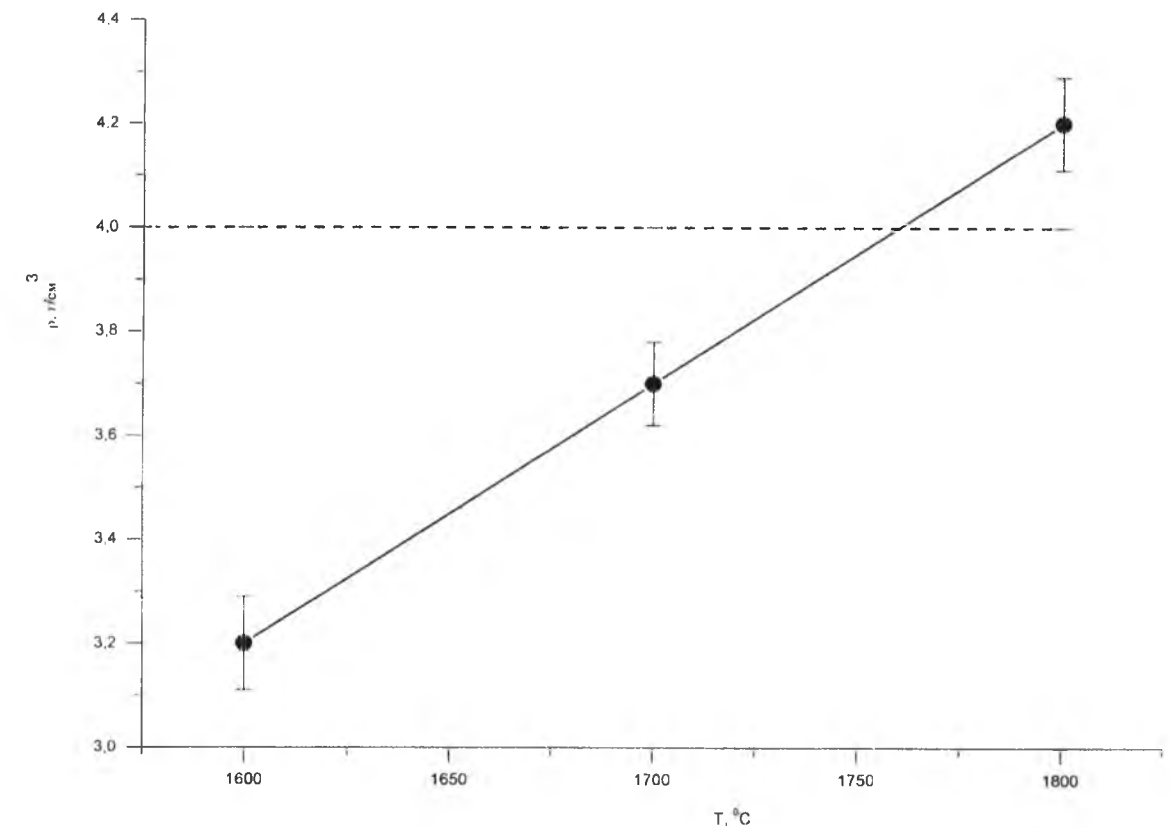


Рис. 2. Залежність густини зразків від температури синтезу. Час ізотермічної витримки 4 хв. Пунктирна лінія відповідає густині композита TiB<sub>2</sub>–Al [5].

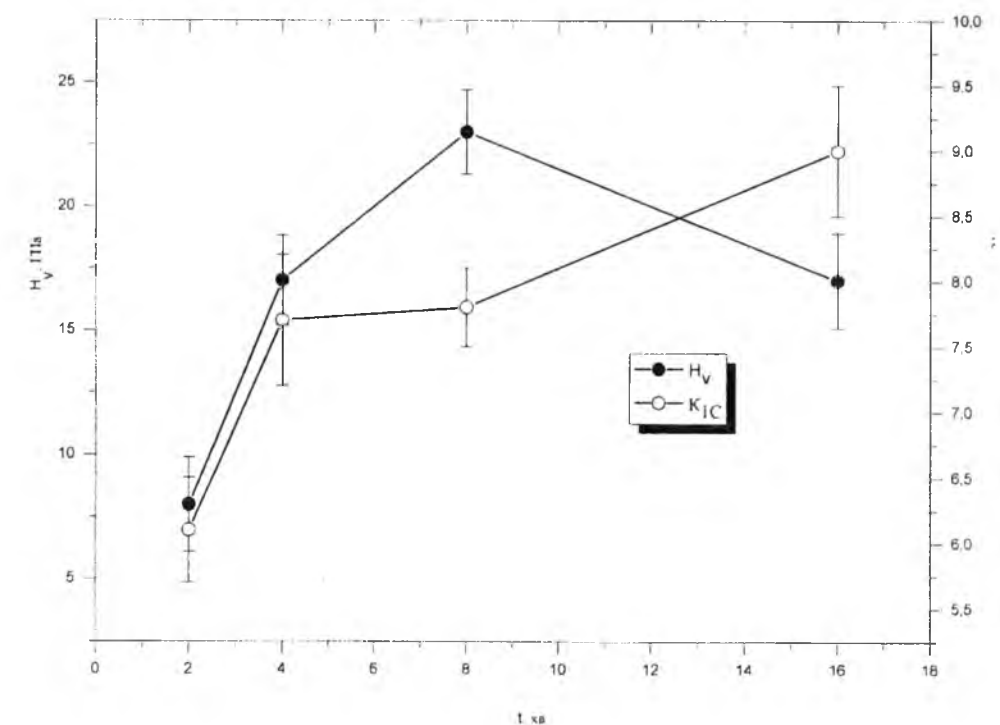


Рис. 3. Залежність мікротвердості та тріщиностійкості зразків від часу ізотермічної витримки. Температура синтезу 1700 °С.

температури синтезу матеріалу. Як видно з рис. 1, 2 густина синтезованого матеріалу перевищує теоретично розраховану для композиту TiB<sub>2</sub> – Al [5].

Мікротвердість та тріщиностійкість синтезованих зразків (рис. 3, 4) корелюють зі значеннями густини (рис. 1, 2) для всіх матеріалів, окрім синтезованого



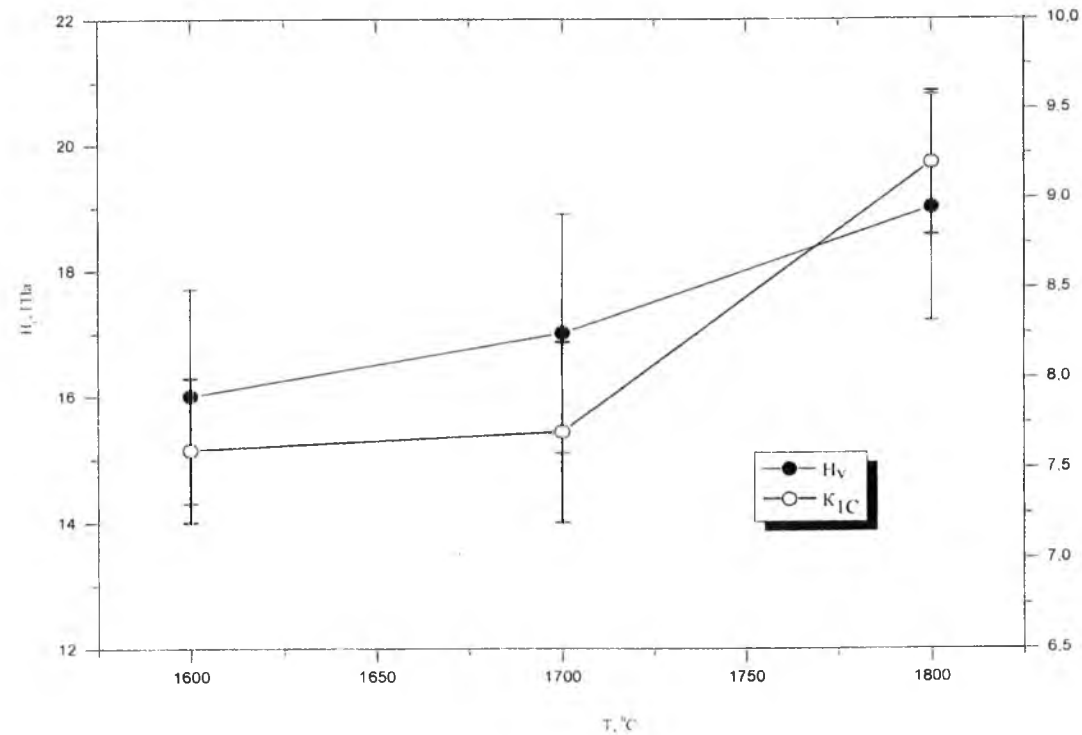


Рис. 4. Залежність мікротвердості та тріщиностійкості зразків від температури синтезу. Час ізотермічної витримки 4 хв.

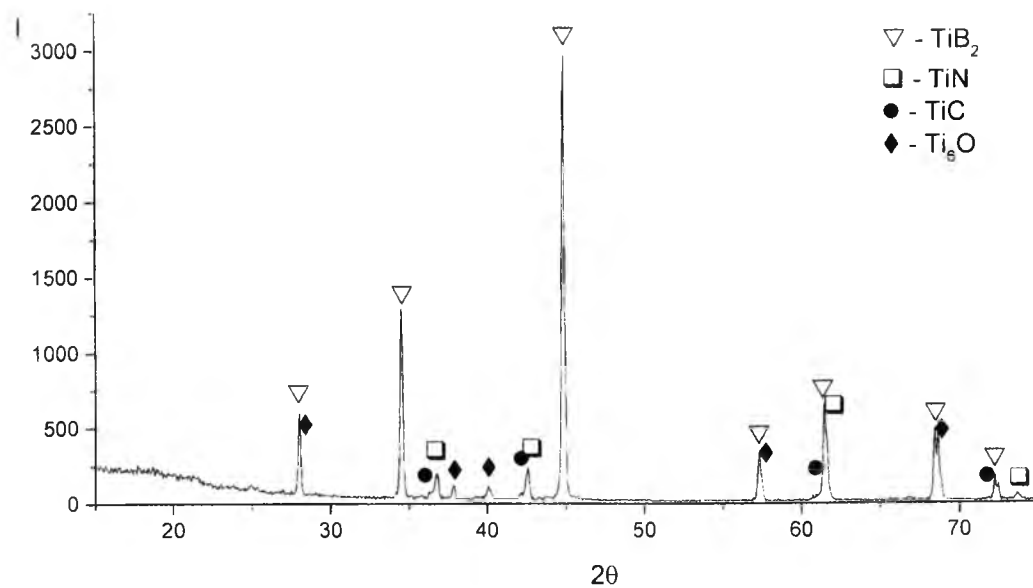
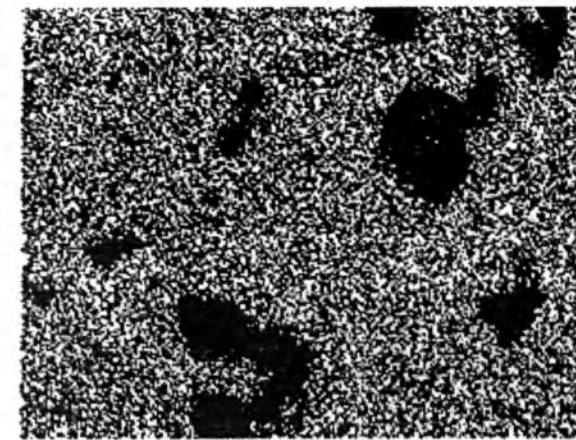


Рис. 5. Рентгенограма зразка № 3.

при температурі 1700 °С впродовж 16 хвилин. Тут варто відмітити, що, хоча максимальній густині відповідає найбільша тріщиностійкість, твердість цього зразка знижується до 17ГПа. Це може пояснюватися протіканням рекристалізаційних процесів, що приводять до збільшення розміру зерна з відповідним зниженням мікротвердості. Очевидно, що синтез матеріалу при більш високій температурі, яка дозволяє досягнути максимального ущільнення

впродовж 4-х хвилин (див. рис. 2), дає можливість зменшити рекристалізацію і отримати оптимальні властивості композита.

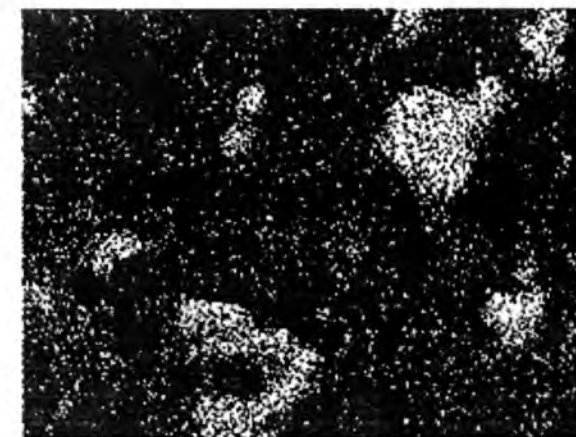
Слід зазначити, що тріщиностійкість отриманих матеріалів досягає 9,2 МПа·м<sup>1/2</sup> (рис. 3, 4), що на 50 % перевищує тріщиностійкість дибориду титана [8]. Таке підвищення даної механічної характеристики може бути пов'язане з наявністю в дибориді титана деякої частки атомів алюмінію,



Ti Kα1



O Kα1



Al Kα1

Рис. 6. Розподіл елементів в структурі зразка № 3.

котрі здатні привнести в матеріал певну частку вільних електронів. Ці електрони сприяють протіканню мікропластичних деформацій, що, в свою чергу, призведе і до деякого зниження мікротвердості, яке дійсно спостерігається експериментально.

#### Фазовий склад і структура.

Рентгенівський фазовий аналіз синтезованих матеріалів (рис. 5) фіксує наявність дибориду титана (понад 80 %), а також незначної кількості TiC, TiN (присутній у вигляді домішки у вихідному порошку

титана) і Ti<sub>6</sub>O. Характерно, що фаз, які містять атоми алюмінію, на рентгенограмах зразків помічено не було.

Для отримання більш чіткої картини було проведено елементний аналіз отриманих шліфів. На рисунку 6, де вказані розподіли атомів, видно, що атоми алюмінію розподілені по всій поверхні зразка, утворюючи ділянки підвищеної концентрації в областях, які містять також кисень і не містять титан. Таким чином очевидно, що частина алюмінію провзаємодіяла з киснем, який, швидше за все, містився у вихідних порошках у вигляді оксидів титана і бора (що побічно підтверджується наявністю Ti<sub>6</sub>O). Однак велика кількість атомів алюмінію виявилась рівномірно розподіленою по титановмісним областям, які, виходячи з даних рентгенівського аналізу, містять борид титана.

Структура матеріалу, досліджена за допомогою скануючої електронної мікроскопії (рис. 7) являє собою матрицю, що складається з дрібнодисперсних (порядку 1 мкм) зерен TiB<sub>2</sub> та містить незначну кількість крупніших (до 5 мкм) включень.

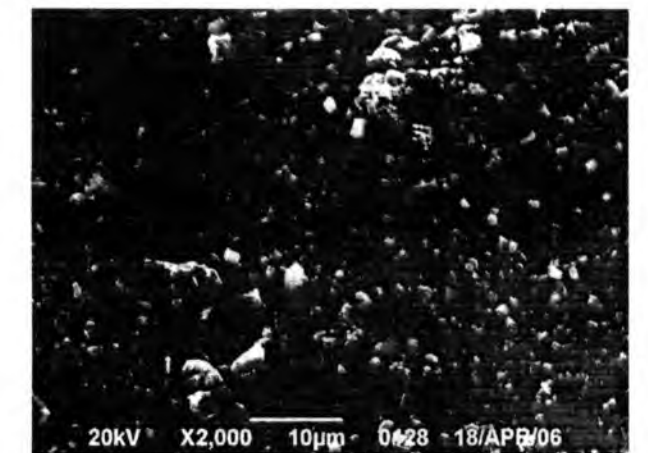


Рис. 7. Поверхня зламв зразка № 3.

Дослідження кінетики утворення тугоплавких фаз в системі Ti-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, представлені в [6], вказують на те, що формування дибориду титана в присутності алюмінію відбувається через проміжну фазу TiAl<sub>3</sub>, виникнення якої на поверхні зерен титану відбувається при температурі 1100 °С. Таким чином, синтез TiB<sub>2</sub> можна розглядати як процес поступового заміщення алюмінію бором в цій сполуці.

З іншого боку, висока швидкість реакції разом із постійним рухом шихти внаслідок прикладеного тиску може суттєво підвищувати ймовірність виникнення ситуації, при якій таке заміщення буде неповним. В результаті описаного процесу частина атомів алюмінію так і залишиться у гратці дибориду титана. Це тим більш ймовірно, що як бор, так і алюміній є елементами головної підгрупи 3-ї групи періодичної системи і, відповідно, мають аналогічні зовнішні електронні рівні. «Надлишкові» атоми бора, що не вступили в реакцію з титаном, можуть взаємодіяти з залишковим алюмінієм з утворенням кластерів дибориду алюмінію, котрий, маючи аналогічну дибориду титана кристалічну структуру,

не буде ідентифікуватися рентгеном у якості окремої фази.

Дане припущення опосередковано підтверджується аналізом густини отриманих зразків (див. табл. 1), яка досягає значень  $(4.2 \pm 0.01) \text{ г/см}^3$ , в той час як теоретична густина композиційного матеріалу, що складається з 83 %  $\text{TiB}_2$  і 17 %  $\text{Al}$ , складає всього  $4 \text{ г/см}^3$ .

## Висновки

При нагріванні суміші порошків титану та бору в молярному співвідношенні 1:2 до температури  $1200^\circ\text{C}$  починається утворення дибориду титана за умовним рівнянням реакції  $\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$ . Додавання до вказаної суміші 20 % алюмінію суттєво інтенсифікує взаємодію між титаном і бором, дозволяючи провести реакцію на 90 % при

температурі  $1300^\circ\text{C}$  протягом 1 хвилини.

Формування дибориду титана в присутності алюмінію під час гарячого пресування шихти під тиском 20 МПа в інтервалі температур  $1600 - 1800^\circ\text{C}$  дозволяє отримати компактні матеріали на основі дибориду титана з розміром зерна порядку 1 мкм протягом 4-16 хвилин без попереднього розмелу порошоків. Мікротвердість синтезованих матеріалів досягає 24 ГПа, а тріщиностійкість –  $9,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

**Попов О.Ю.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики металів фізичного факультету;  
**Бобришев О.О.** - студент кафедри фізики металів;  
**Клепко О.Ю.** - аспірант кафедри фізики металів;  
**Макара В.А.** - доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики металів.

- [1] Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang, Runzhang Yuan, Journal of the European Ceramic Society 22, 1045 (2002).
- [2] Amartya Mukhopadhyay, G.B. Raju, Bikramjit Basu, A.K. Suri, Journal of the European Ceramic Society 29, 505 (2009).
- [3] А.Ю. Попов, И.Ф. Казо, В.А. Макара, С.В. Чернобук, Материаловедение 7, 54 (2007).
- [4] А.Ю. Попов, А.Ю. Клепко, С.В. Чернобук, Материаловедение 6, 20 (2012).
- [5] О.Ю. Попов, О.А. Сивак, О.О. Бобришев, О.Ю. Клепко та ін., Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Фізика 14-15, 18 (2012).
- [6] А.Ю. Попов, С.В. Чернобук, А.Ю. Мисник, В.Я. Марків, Материаловедение 11, 16 (2009).
- [7] A.G. Evans, E.A. Charles, J. Amer. Ceram. Soc. 59(7), 371 (1977).
- [8] R. Konigshofer, S. Furnsinn, P. Steinkellner, W. Lengauer, R. Haas, K. Rabitsch, M. Scheerer, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 23, 350 (2005).

O.Yu. Popov, O.O. Bobryshev, O.Yu. Klepko, V.A. Makara

## Structure and Mechanical Characteristics of Reaction Hot Pressed Ti-B-Al Composites

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics 4, Hlushkov Ave, 03187 Kyiv, Ukraine

Reaction hot-pressing method was developed to produce  $\text{TiB}_2 - \text{Al}$  composites using Ti, Al, and B non-grinded powders. In-situ exothermic reaction allowed to obtain dense materials with high  $H_V$  (23 GPa) and  $K_{IC}$  ( $9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) at temperatures  $1600 - 1800^\circ\text{C}$  during 8 minutes.

**Keywords:** ceramics, reaction hot pressing, mechanical characteristics, titanium boride.

УДК 544.47

ISSN 1729-4428

М.О. Ковбуз, Л.М. Бойчишин, О.М. Герцик, Т.Г. Переверзева,  
Р.Я. Серкіз, Б.Я. Котур

## Вплив поляризації аморфних металевих електродів на формування поверхневих оксидних шарів з каталітичними властивостями

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6,  
м. Львів, 79005, Україна, e-mail: o\_hertsyk@yahoo.com

Комплексом мікроскопічних і електрохімічних методів досліджені параметри поверхневих захисних шарів на аморфних сплавах  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  та  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ , сформованих у лужному середовищі. Наявність Nb в аморфних сплавах зумовлює чітко розвинуті дифузійні області вторинних гідроксидно-оксидних плівок мікрофібрилярної будови. За наявності Y захисні шари ущільнюються і запобігають активній корозії поверхні електродів, що сприяє пролонгованому електрокаталізу.

**Ключові слова:** електрокаталіз, аморфний сплав, оксидно-гідроксидні шари.

Стаття поступила до редакції 03.06.2013; прийнята до друку 15.03.2013.

## Вступ

Особливістю електрокаталітичних процесів у порівнянні з гетерогеннокаталітичними є умова, що хоча б в одній стадії процесу відбувається перенос електрону через межу електроліт/електрод [1]. Цим зумовлена залежність швидкості реакції від градієнту електричного потенціалу на межі фаз, тобто від її хімічного складу і будови [2]. Отже, зв'язок між структурою електроду і його адсорбційними і каталітичними властивостями є однією з центральних проблем електролізу. Науково обґрунтоване створення електрокаталітичних електродів для сучасних технологій вимагає знання топологічних і структурних характеристик матеріалів [3, 4].

Електрохімічні властивості аморфних металевих сплавів (АМС) залежать не тільки від їх складу, але і від структурного стану поверхні. Висока корозійна стійкість аморфних сплавів є наслідком зміни електронної будови атомів при їхньому переході від кристалічного до аморфного стану. Аморфізація сплавів супроводжується підвищенням електрохімічної активності поверхні із швидким утворенням щільних плівок оксидів, що забезпечують високі антикорозійні властивості.

Попередньо було оцінено електрокаталітичну активність аморфних сплавів Fe-Nb-B, допованих РЗМ: Y, Gd, Tb, Dy [5]. Всі доповані сплави проявляють підвищену електрокаталітичну активність в реакції виділення водню, що зумовило

детальне вивчення цього процесу за участю поверхневих оксидно-гідроксидних шарів.

## I. Матеріали та методи дослідження

Вихідний трикомпонентний сплав  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  легували 2 ат.% Y –  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ . Використовували вихідні компоненти високої чистоти – 99,99 %. Сплави у вигляді стрічок товщиною 20, 30 мкм одержували методом спінінгування розплаву в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Мікроскопічні дослідження проводили за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу на базі електронного мікроскопу-мікроаналізатора PEMMA - 102-02.

Основними зображеннями в електронному мікроскопі є зображення у пружновідбитих (BSE) та вторинних (SE) електронах. Є два різновиди зображень BSE – топологічне (ТОПО) та композиційне (СОМПО). У режимі ТОПО простежувалась топологія поверхні, а в СОМПО – фазовий контраст, де кожна фаза зразка має яскравість свічення, пропорційну до її усередненого атомного номера [6]. За даними рентгенівського мікроаналізу одержано спектри, лінії якого характеризують наявні в зразку хімічні елементи. Порівняння інтенсивностей відповідних ліній зразка і еталона з відомим вмістом досліджуваного елемента дозволяє проводити кількісну оцінку вмісту

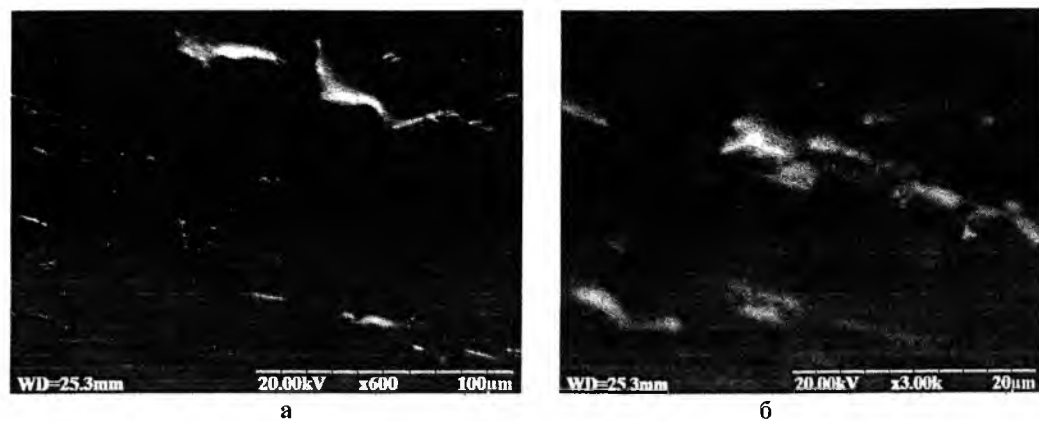


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні вихідного АМС  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ : а -  $\times 600$ ; б -  $\times 3000$  у режимі SEI

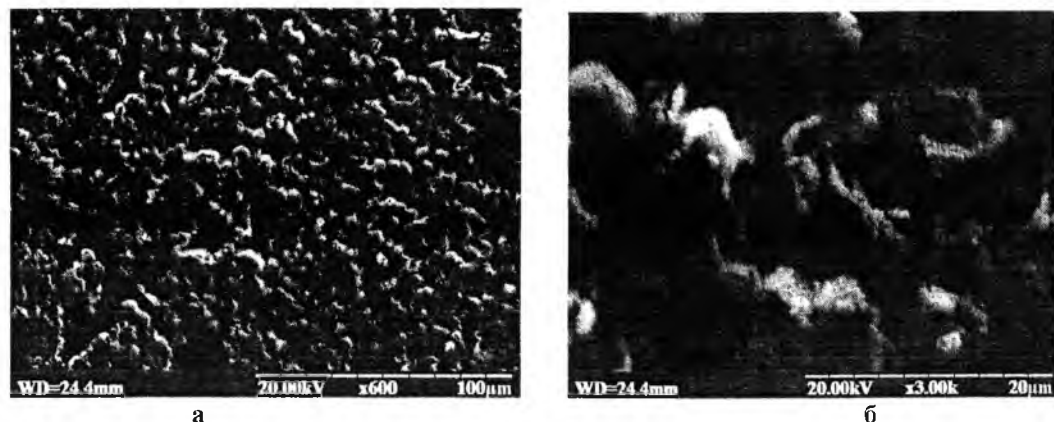


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні АМС  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$  після багаторазової електрохімічної поляризації електроду  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$  в 5,0 М водному розчині КОН: а -  $\times 600$ ; б -  $\times 3000$  у режимі SEI

компонентів зразка, інструментальна похибка визначення – 5 %.

В циклічній вольтамперометрії робочим електродом була пластинка з досліджуваного аморфного сплаву площею  $0,15\text{ см}^2$ , хлорсрібний електрод порівняння  $Ag/AgCl/KCl_{нас}$  та допоміжний електрод – платинова пластинка. Дослідження проводили на приладі Jaissle Potentiostat / Galvanostat IPM PC-R.

у режимі SEI. Однак, мікрофотографії зняті в режимі COMPO цієї ж поверхні АМС дозволяють спостерігати під мікрофібрилами щільну плівку, утворену внаслідок електрохімічної реакції (рис. 3). Слід зауважити, що наявність Nb сприяє створенню чітких дифузійних мікрофібрильних областей, які відіграють роль каталітичних центрів у електрохімічних реакціях виділення водню. Вміст Nb в точці 2 (рис. 3) є вищим ніж на рівномірно

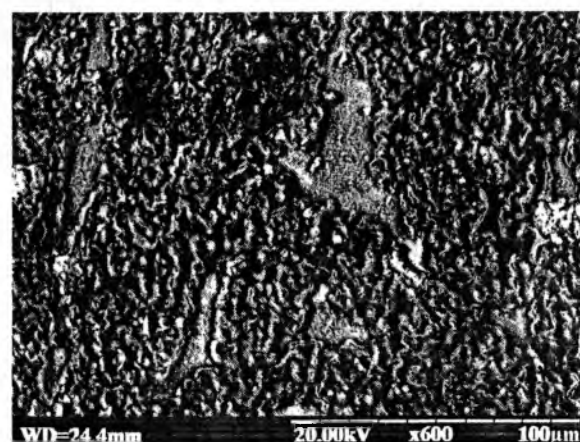


Рис. 3. Мікрофотографія поверхні АМС  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$  після багаторазової поляризації зразка в 5,0 М водному розчині КОН  $\times 600$  у режимі COMPO.

## II. Результати та обговорення

Мікрорельєф і щільність захисних шарів, які самочинно формуються на поверхні усіх АМС у контакті з повітрям, досліджено методом електронної скануючої мікроскопії в режимах SEI та COMPO. З наведених на рис. 1,а,б мікрофотографій АМС  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$  видно, що поверхня вкрита захисними оксидами, які характеризуються високою адгезією і щільно прилягають до поверхні, створюючи бар'єр проникненню агресивних іонів до поверхні сплаву.

Багаторазова поляризація електроду  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$  в межах від  $(-1,4 \div +0,6)\text{ В}$  в 5,0 М водному розчині КОН приводить до створення на поверхні АМС вторинних пасиваційних плівок з мікрорельєфною морфологією у вигляді перепланих неперервних мікрофібрил з поперечним перерізом 2 – 4 мкм (рис. 2). На мікрофотографії (рис. 2) зафіксовано поверхню

Таблиця 1

Елементний склад зразків АМС–електродів до та після електрохімічної поляризації в 5 М водному розчині КОН

Елемент	АМС					
	$Fe_{84}Nb_2B_{14}$			$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$		
	до	після		до	після	
		Точка 1	Точка 2		Точка 1	Точка 2
Fe	79,35	50,10	68,03	70,69	39,40	51,51
Nb	3,41	1,81	2,43	3,19	1,23	2,24
Y	-	-	-	1,78	0,90	1,34
B	13,24	48,09	29,54	26,12	59,34	46,25
K	-	6,76	2,37	-	15,06	6,70

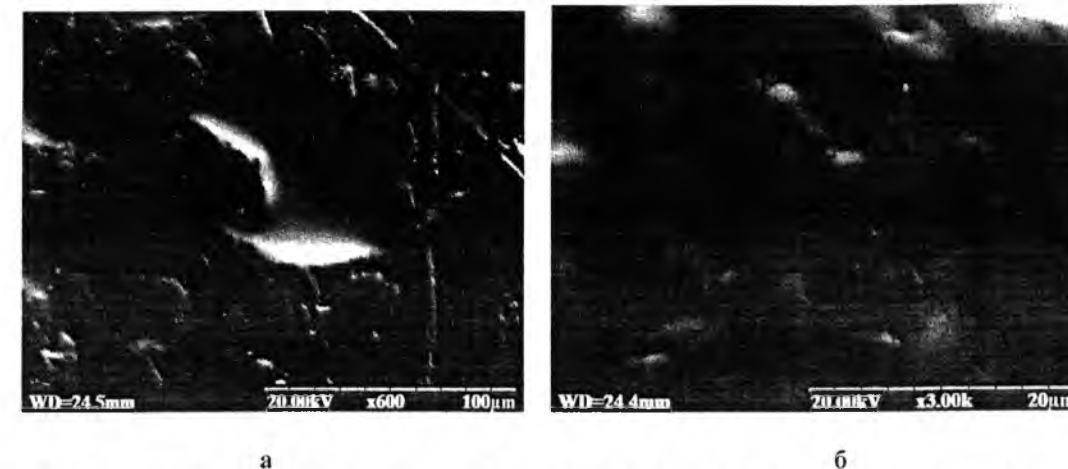


Рис. 4. Мікрофотографії поверхні вихідного зразка АМС  $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ : а -  $\times 600$ ; б -  $\times 3000$  у режимі SEI

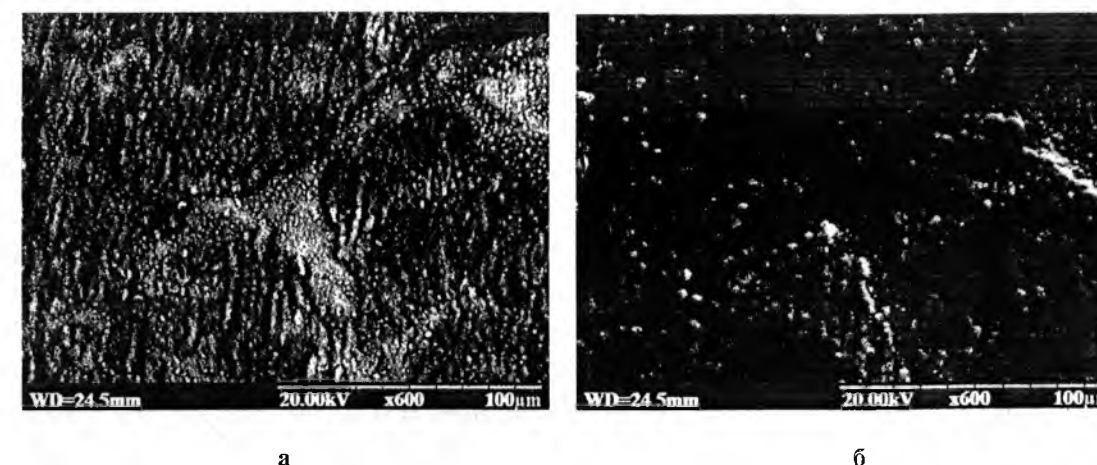


Рис. 5. Мікрофотографії поверхні зразка АМС  $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$  після електрохімічної реакції в 5 М водному розчині КОН: а - COMPO; б – SEI;  $\times 600$

окисненій поверхні (точка 1, рис. 3, табл. 1).

Введення до складу 2% Y замість Fe сплаву гомогенізують поверхневі оксидні шари (рис. 4), які самочинно формуються на поверхні АМС у процесі їх отримання. Внаслідок електрохімічної реакції відбувається формування нещільних перерваних вторинних оксидно-гідроксидних шарів, у яких вміст Fe, Nb, Y (рис. 5, табл. 1, точка 1) є меншим, ніж у щільно прилягаючій пасиваційній плівці. Збільшення у 3000 разів у точці 2 (рис. 6) дає можливість зафіксувати розвинену глобулярну структуру

пасиваційного шару.

Отже, додатки Nb в аморфному сплаві  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$  сприяють утворенню чітко розвинених дифузійних областей вторинних плівок мікрофібрилярної будови. Легування АМС 2 ат. % Y гомогенізує самочинно утворені оксидно-гідроксидні шари на вихідних зразках. Унаслідок поляризації в межах  $(-1,4 \div +0,6)\text{ В}$  на АМС – електроді  $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$  створюються високорозвинені шари з дендритною структурою [7].

За даними циклічних вольтамперограм (рис. 7)



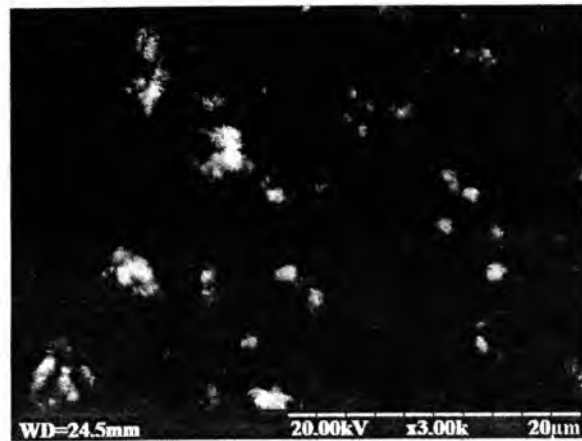
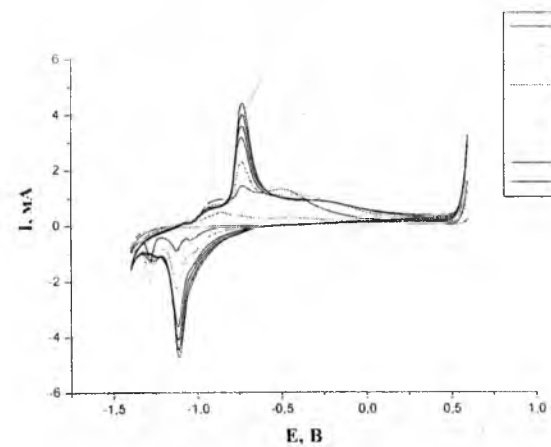
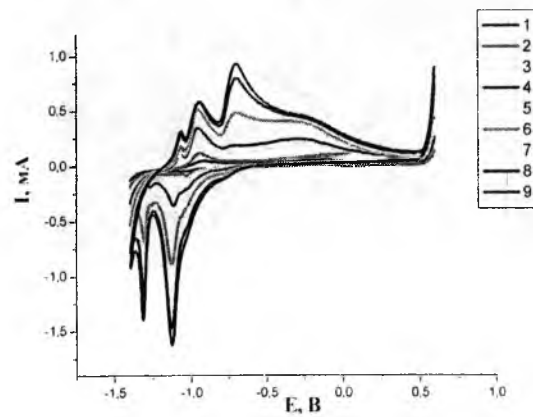


Рис. 6. Мікрофотографії поверхні вихідного АМС  $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$  після електрохімічної реакції в 5 М водному розчині КОН  $\times 3000$  у режимі SEI.



а



б

Рис. 7. Циклічні вольтамперограми аморфного сплаву  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$  (а) і  $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$  (б) у 5,0 М водному розчині КОН.

можна простежити, що під час сканування потенціалу на  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ -електроді каталітична хвиля водню до шостого циклу активно зростає, а наступне навантаження на електрод потенціалу знижує його активність. Легування аморфного сплаву

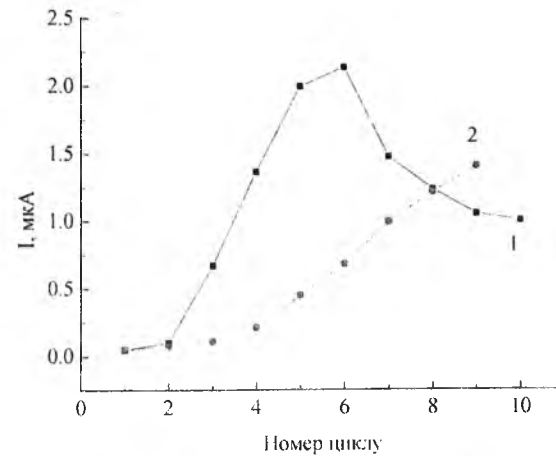


Рис. 8. Вплив повторного циклічного сканування потенціалу (номер циклу) у межах  $(-1,5 \div +0,5)$  В на величину електро-каталітичного струму виділення водню на електродах  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$  (1) та  $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$  (2) у 5,0 М водному розчині КОН.

ітрієм підвищує тривалість використання електроду для електрокаталітичного виділення водню (рис. 8).

### Висновки

1. На поверхні легованого Y аморфного сплаву  $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$  у 5,0 М водному розчині КОН формуються щільніші гідроксидно-оксидні шари з високорозвиненою дендритною структурою у порівнянні з вихідним сплавом  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ .

2. Наявність Nb в аморфних сплавах зумовлює чітко розвинуті дифузійні області вторинних гідроксидно-оксидних плівок мікрофібрилярної будови.

3. У 5,0 М водному розчині КОН електрод  $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$  виявляє тривалішу каталітичну активність у порівнянні з нелегованим  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ .

4. Легований Y сплав  $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$  з нанесеними оксидно-гідроксидними шарами може використовуватись як активний електрод для електрокаталітичного виділення водню.

**Ковбуз М.О.** - кандидат хімічних наук, доцент, старший науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

**Бойчишин Л.М.** - кандидат хімічних наук, доцент, викладач кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

**Герцик О.М.** - кандидат хімічних наук, доцент, викладач кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

**Переверзева Т.Г.** - аспірант кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

**Серкіз Р.Я.** - інженер лабораторії електронної мікроскопії та мікроаналізу;

**Котур Б.Я.** - доктор хімічних наук, професор, проректор з наукової роботи.

- [1] Б.И. Подловченко, В.Н. Андреев, Успехи химии, 71(10), 950 (2002).
- [2] V.E. Diyuk, V.G. Gerasyova, T.N. Bezuglaya, V.K. Yatsimirskii, Theor. Exper. Chem. 44(4), 252 (2008).
- [3] В.С. Багоцкий, Проблемы электрокатализа (Наука, Москва, 1980).
- [4] В.С. Кублановский, Вопросы химии и химической технологии 4(2), 292 (2011).
- [5] L. Boichyshyn, M. Kovbuz, O. Hertsyk, T. Pereverzeva, B. Kotur, XIX International seminar on physics and chemistry of solids and advanced materials (Czestochowa, Poland, 2013), p. 129.
- [6] О.Я. Тузяк, В.Ю. Курляк, Основы электронной та зондовой микроскопии (Видавництво ЛНУ ім. Івана Франка, Львів, 2012).
- [7] A. Chrobak, V. Nosenko, G. Hanechok, L. Boichyshyn, M. Karolus, B. Kotur, J. Non-Cryst. Sol. 357, 4 (2011).

M.A. Kovbuz, L.M. Boichyshyn, O.M. Hertsyk, T.G. Pereverzeva, R.Ya. Serkiz, B.Ya. Kotur

### Influence of Polarization of Amorphous Metallic Electrodes on Forming Surface Oxide Layers with Catalytic Properties

Ivan Franko Lviv National University, Kyryla and Meфodiya Str. 6, UA-79005 Lviv, Ukraine, o\_hertsyka@yahoo.com

Parameters of surface protective layers formed on the amorphous alloys  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$  and  $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$  in alkaline environment have been investigated by microscopic and electrochemical methods. The presence of Nb in amorphous alloys determines appearing of clearly developed diffusive areas of secondary hydroxide-oxide tapes with microfibrillar structure. At presence of Y protective layers become more compact and prevent active corrosion of electrodes surface, that assists the prolonged electro-catalysis.

**Keywords:** electrocatalysis, amorphous alloy, oxide-hydroxide layers.



УДК 544.6 : 546.3 : 620.9

ISSN 1729-4428

М.І. Сподарик, Л.Г. Щербакова, А.В. Самелюк, Ю.М. Солонін

## Застосування газорозпиленого сплаву $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ в якості матеріалу негативного електроду у Ni-MH акумуляторах

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03680, Київ-142, Україна email: poshtamary@ukr.net*

Досліджено електрохімічні властивості електродів, виготовлених із газорозпиленого порошку сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ , такі як швидкість активації, розрядна ємність та здатність до високошвидкісного розряду. Визначені за допомогою електрохімічної імпедансної спектроскопії загальні опори електродів добре узгоджуються з такими, які розраховані із інших електрохімічних залежностей. Показано, що використання композиту легких вуглецевих наноматеріалів у якості струмопровідної добавки електроду дещо знижує розрядну ємність електроду та кінетику його електродних процесів у порівнянні з електродом із мідною добавкою. Досліджено корозійну стійкість електродів у лужному електроліті при циклуванні.

**Ключові слова:** газорозпилений порошок сплаву, фракція, кінетика, гідрид, нанокомпозит, корозія

*Стаття постуила до редакції 23.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.*

### Вступ

Воденьсорбуючі сплави на основі  $LaNi_5$  широко застосовуються в якості матеріалу негативних електродів у Ni-MH акумуляторах [1, 2]. Базовий інтерметалід  $LaNi_5$  володіє високою електрокаталітичною активністю у реакціях взаємодії з воднем, високою швидкістю об'ємної дифузії та характеризується високою корозійною стійкістю в лужному електроліті, тобто високою розрядною ємністю. Однак, при всіх позитивних якостях  $LaNi_5$  володіє двома суттєвими недоліками: низькою циклічною стабільністю в процесі заряду - розряду і високим рівноважним тиском у системі  $LaNi_5-H_2$ . Тому, для покращення воденьсорбційних та електрохімічних характеристик електродів зі сплавів типу  $AB_5$  зазвичай використовують часткове заміщення як компоненту А, так і компоненту В [3 - 5]. З літератури відомо, що часткова заміна Ni на Co покращує циклоустійкість електроду зі сплаву [5 - 8], заміна його на Al збільшує об'єм кристалічної ґратки та одночасно знижує рівноважний тиск формування гідриду [5, 8, 9]. Ефект від заміщення Ni на Mn вбачається у покращенні активації електроду та кінетики протікання електродних процесів [5, 8]. Лантан, задля здешевлення сплаву, часто заміщують на мішметал – суміш РЗМ. Крім того, введення мішметалу в склад сплаву зменшує розширення елементарної ґратки сплаву при гідруванні [3, 10, 11]. У дослідженнях в основному використовуються два комерційні типи мішметалів: збагачені по лантану

(M1): 44 - 51 % La, 20 - 25 % Ce, 9 - 11 % Pr, 27 - 41 % Nd (% ат.) і збагачені по церію (Mm): 20 - 24 % La, 50 - 56 % Ce, 5 - 6 % Pr, 15 - 17 % Nd. Проте у ряді робіт робилися спроби по оптимізації електродних властивостей за рахунок зміни співвідношення компонентів в суміші РЗМ [11, 12].

Наукові роботи останніх десятиліть вказують на те, що не тільки часткова заміна елементів, але і технологія одержання сплаву може значно впливати на основні робочі характеристики електродів із них [13, 14].

Технологія газорозпилення сплаву в інертній атмосфері є перспективним методом одержання водень сорбуючих сплавів. Найбільш позитивним моментом у використанні даної технології є те, що одержані порошки сплавів забезпечують кращий корозійний опір, тобто вони повинні мати кращу циклічну стабільність [14]. З одного боку при використанні даної технології зменшується стандартний довготривалий та трудомісткий шлях виготовлення литих сплавів, який включає в себе відпал та подрібнення [15, 16]. З іншого боку дана технологія дає можливість досить швидко одержати велику кількість порошку з різним розміром частинок [17].

Технологія виготовлення електроду також впливає на його робочі характеристики. При виготовленні електродів важливою вимогою є використання легких струмопровідних добавок з високою питомою поверхнею та хорошою електропровідністю. В якості такої добавки у роботі

[18] було запропоновано вуглецевий нанокомпозит, і було показано, що електроди з таким композитом працюють на рівні з електродами, які містили мідний порошок.

В даній роботі досліджено електрохімічні та воденьсорбційні характеристики електродів із газорозпиленого сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  (фр. 160 - 316 мкм), що містить український мішметал. В роботі також порівнюються характеристики електродів із різними струмопровідними добавками.

### I. Методика проведення досліджень

Досліджений сплав містив Ni (99,99%), Al (99,998%), Mn (99,999%) та український, збагачений по Ce, мішметал, що має наступний склад: La: 20 - 25 %, Ce : 48 - 55 %, (Pr + Nd): 10 - 15 %, Dy: 0,5 - 1,0 %, Sm: 1,0 - 1,5 %.

Порошки сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  було виготовлено за допомогою розпилення його розплаву аргоном. Параметри процесу наступні: температура розплаву – 1580 °С; тиск газу – 1,4 МПа; температура газу – 630 °С; швидкість потоку – 0,6–0,7 кг/хв; маса однієї партії порошку, 25 кг [17]. Після приготування всі порошки розсіювались на фракції. Відсотковий розподіл фракцій порошку та схему установки для газорозпилення сплавів було приведено нами раніше в роботі [19].

В даній роботі досліджувались електроди із газорозпиленого порошку сплаву фракції 160 - 316 мкм, що є найбільш розповсюдженою у партії одержаних порошків сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ .

Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням Bruker D8 Advanced diffractometer у  $Cu\ K\alpha$  випромінюванні ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ). Дифрактограми одержували у межах кутів  $2\theta = 10 - 110^\circ$  при кімнатній температурі. Швидкість сканування складала 0,5 град/хв. Кількісний фазовий аналіз виконували з використанням програми TOPAS 4.2.

Вміст кисню у порошках сплаву визначали за допомогою хімічного аналізу.

Мікрофотографії поверхні порошків сплаву різних фракцій одержували за допомогою скануючої електронної спектроскопії з використанням Superprobe 733 X-ray microanalyzer (JEOL, Japan) у режимі вторинних електронів (SEI); дослідження поверхні електродів проводили у режимі відбитих електронів (BEI).

Електроди для електрохімічних досліджень готували при кімнатній температурі ( $p = 585 \text{ МПа}$ ) з мідною зв'язкою, використовуючи співвідношення сплаву і міді 1:3. Фракцію 160 - 316 мкм сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  попередньо подрібнювали і просіювали через сито до розміру частинок  $\leq 40 \text{ мкм}$ . Електроди, які в подальшому можуть застосовуватись у Ni-MH акумуляторі, готували з вуглецевим композитом, який складався із 1 % багатшарових нанотрубок ( $d = 100 - 150 \text{ нм}$ , MER.

Corporation), 7 % наносажі PureBlack 205 (з

питомою площею поверхні 45 м<sup>2</sup>/г) та 3 % водної емульсії політетрафторетилену (ПТФЕ). Воденьсорбуючий сплав та струмопровідний композит запресовували у корзинку із нікелевої сітки, товщиною 75 мкм. Електрохімічні дослідження електродів проводили у 30 % КОН у напіввідкритій трьохелектродній комірці. В якості протиелектроду у дослідженнях використовували нікелеву пластинку, а потенціали вимірювались відносно Hg/HgO електроду порівняння. Розряд електроду проводили до досягнення потенціалу - 0,6 В. Кінетика розряду електродів досліджувалась електрохімічно за допомогою, так званого методу глибокого розряду електроду, або іншими словами, розряду високими струмами (ВШР), як описано в [20].

Годографи імпедансу для електродів із  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  сплаву одержували з використанням Zahner Electrochemical Workstation IM6. Імпедансні спектри при різних ступенях заряду і розряду (25 %, 50 %, 75 %, 100 %) електроду одержували після 30 циклів заряду/розряду. Область робочих частот при одержанні імпедансних спектрів складала  $10^{-2} \text{ Гц} - 10^5 \text{ Гц}$ . Вимірювання проводили після досягнення електродом рівноважного потенціалу.

Дослідження зміни вмісту компонентів сплаву в процесі циклування в лужному електроліті проводили з використанням одного із методів елементного аналізу – енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX), параметри роботи:  $I = 2 \times 10^{-8} \text{ А}$ ,  $U = 25 \text{ кВ}$  (Superprobe 733 X-ray microanalyzer). Вміст елементів сплаву у робочому електроліті визначали за допомогою індуктивно-спареної плазмової оптично-емісійної спектрометрії (ICP-OES) з використанням Spectro Arcos (Spectro, Kleve, Germany). Для дослідження використовувались наступні спектральні лінії елементів: Al 396,152 нм, Co 228,616 нм, Mn 259,373 нм та Ni 231,064 нм. Границі визначення (ГВ) для аналізованих елементів були наступними: 4,7 мкг/л для Al, 0,7 мкг/л для Co, 0,04 мкг/л для Mn та 0,4 мкг/л для Ni.

### II. Результати досліджень та їх обговорення

За результатами рентгенофазового аналізу було встановлено, що порошок сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  має гексагональну кристалічну структуру типу  $CaCu_5$  та просторову групу  $R\bar{6}/m\bar{m}m$ . Параметри елементарних ґраток для газорозпиленого та литого воденьсорбуючих сплавів та їх гідридів приведено в таблиці 1. Із таблиці видно, що параметри елементарної ґратки газорозпиленого  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  сплаву є близькими до відповідних їм параметрів литого сплаву. Об'єм ґратки сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  дещо менший за об'єм ґратки вихідного  $LaNi_5$ , не залежно від способу одержання сплаву. Відносне збільшення об'єму елементарної

Таблиця 1

Параметри елементарних комірок сплавів типу  $AB_5$

Порошки сплаву	$AB_5$			$AB_5H_x$			$\Delta V/V, \%$
	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$V, \times 10^3 \text{нм}^3$	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$V, \times 10^3 \text{нм}^3$	
LaNi <sub>5</sub> (литий)	0,5014	0,3979	86,64	0,5429	0,4307	109,95	26,9
$MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ (литий)	0,4965	0,4045	86,36	0,5346	0,4279	105,91	23,05
$MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ (ГРП, 160–316 мкм)	0,4974	0,4040	86,55	0,5332	0,4275	105,27	21,63

\*дані із [7]

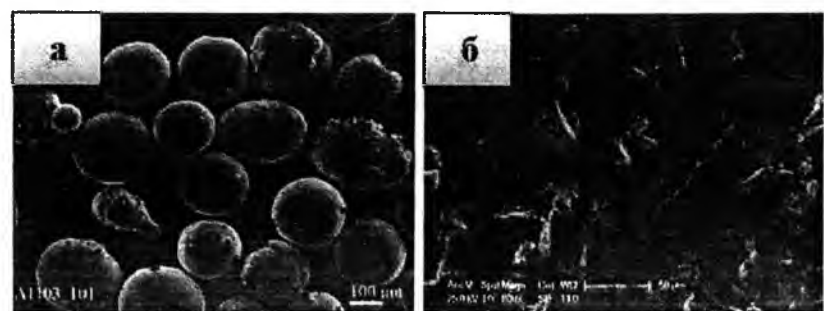


Рис. 1. Морфологія порошків газорозпиленого  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  сплаву фракції 160–316 мкм: а – у вихідному стані, б – подрібнена

Таблиця 2

Кінетичні та смісні характеристики електродів із ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$

Електрод	Ємність електроду при різних умовах розряду, [мА·год/г]			Загальний опір електроду, [Ом·г]			$R_{нз} (EIC) [Ом·г]$	$i_0 (TP) ** [мА/г]$
	$C_{\text{макс}}$	1С	1.75С	R (EIC)*	R (EQ)	R (TP)		
$MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5} + Cu$	271	265	260	0.073	0.084	0.078	0.0396	322
$MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5} + НК$	167	160	155	0.127	0.180	0.185	0.0415	136

\* У дужках вказано метод дослідження із якого обчислено значення.

\*\* Струм обміну.

гратки гідриду до сплаву для газорозпиленого сплаву становить на 5 % менше, ніж LaNi<sub>5</sub> та на ~2 % менше, ніж для литого аналогу сплаву.

Згідно даних хімічного аналізу, порошок газорозпиленого сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  фракції 160–316 мкм містить 0,1 мас. % кисню.

Результати дослідження морфології порошків сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  представлено на рис. 1. Порошки сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  мають, в основному, правильну, сферичну форму та розвинену, пористу структуру поверхні (рис. 1,а). Після подрібнення порошку поверхня сплаву залишається досить розвиненою (рис. 1,б).

Дані електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIC) при різних ступенях заряду і розряду (25 %, 75 %, 100 %) свідчать про те, що годографи для електродів з двома різними добавками складаються із двох напівкіл та вітки в низькочастотній області, що відповідає імпедансу Варбурга. З отриманих після 30 циклів заряду/розряду годографів видно, що загальний опір для електроду з наноккомпозитом є дещо нижчим, ніж для електроду з міддю (рис. 2). Ця тенденція зберігається і для усіх інших складових імпедансу, зокрема і для опору переносу заряду, який

при 25 % заряду електроду становить 0,21 Ом та 0,504 Ом для електродів з наноккомпозитною та мідною добавками, відповідно. Однак, питомий опір (з урахуванням маси активного сплаву в електроді) навпаки, є вищим для електроду з наноккомпозитом (табл. 2).

Одержані за допомогою імпедансної спектроскопії значення загального опору електродів

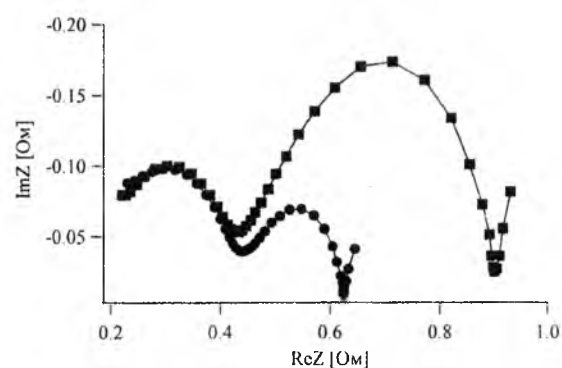


Рис. 2. Годографи імпедансу для електродів із ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ : -●- з вуглецевим наноккомпозитом; -■- з міддю.

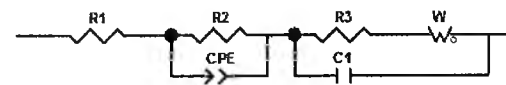


Рис. 3. Еквівалентна електрична схема електродів зі сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ .

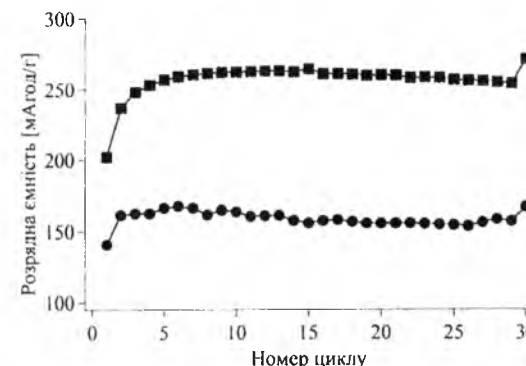


Рис. 4. Активаційні цикли для електродів із ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ : -●- з вуглецевим композитом; -■- з міддю. Струм заряду та розряду складав 75 мА/г.

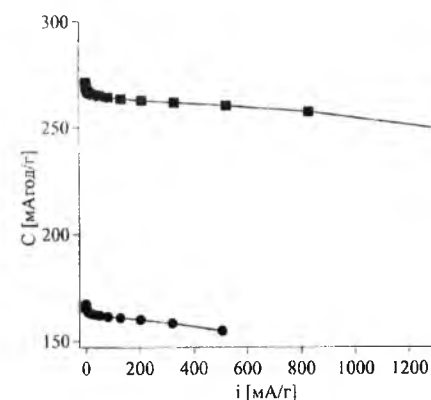


Рис. 5. Здатність до високошвидкісного розряду для електродів із ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ : -●- з вуглецевим наноккомпозитом; -■- з міддю.

добре узгоджуються зі значеннями, розрахованими із рівноважних кривих (EQ) та кривих Тафеля (TP), як видно із табл. 2.

Раніше нами була запропонована еквівалентна електрична схема для електроду із ГРП сплавів LaNi<sub>4,5</sub>Al<sub>0,5</sub> [18] та LaNi<sub>2,5</sub>Co<sub>2,4</sub>Al<sub>0,1</sub> [21]. Ця схема є аналогічною для досліджених електродів із ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  з двома різними струмопровідними добавками і приведена на рис. 3.

У цій схемі представлено три послідовні ланки, перша з яких складається із опору електроліту та контактів, R1, друга ланка відповідає високочастотному напівколу та складається із опору, R2, і смності, CPE, між колектором струму та електродною таблеткою. Третя ланка еквівалентної схеми відповідає за електродні реакції та складається із реакційного опору, тобто опору переносу заряду, R3(R<sub>нз</sub>), ємності подвійного електричного шару, C1, між частинками сплаву та коефіцієнтом Варбурга, W, який відповідає за дифузію водню в об'єм сплаву.

Активаційні цикли для електродів із

газорозпиленого сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  з двома зв'язками представлено на рис. 4. Електроди із ГРП сплаву активуються приблизно за однакову кількість циклів (5–6), однак розрядна ємність для них відрізняється в залежності від типу зв'язки.

Розрядна ємність для електродів із ГРП сплаву з наноккомпозитом приблизно на 100 мА·год/г нижча, ніж для електродів із міддю.

Встановлено, що при глибокому розряді електрод з мідною зв'язкою показує максимальну ємність 271 мА·год/г, а з наноккомпозитом – 167 мА·год/г (табл. 2, рис. 5). В той же час обидва електроди показують схожу динаміку високошвидкісного розряду (Рис.5). Таким чином, технологія виготовлення електроду, а саме вибір струмопровідної добавки, не впливає на здатність електроду із  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  до високошвидкісного розряду, однак впливає на максимальну ємність електроду. Цей факт добре узгоджується із результатами імпедансної спектроскопії та активаційних кривих.

Ізотерми тиск-склад-температура (рсТ) для електродів із ГРП  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  сплаву з двома струмопровідними добавками (рис. 6) були одержані електрохімічно при 23°C. Тиск водню розраховано з одержаних рівноважних потенціалів за формулою:

$$\Delta G = RT \ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = -nF\Delta E^0$$

де  $\Delta G$  – енергія Гіббса,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура,  $p_{eq}$  – рівноважний тиск,  $p_0$  – тиск при н.у.,  $n$  – кількість електронів, що приймають участь в реакції,  $F$  – стала Фарадея,  $\Delta E^0$  – рівноважний потенціал.

Плато тиску на рівноважних кривих відповідає максимуму густини станів (density of states, DoS) водню у сплаві. DoS є похідною розрядної ємності за рівноважним потенціалом.

Відомо, що для ефективного процесу заряду (абсорбції) електроду, потрібно, щоб рівноважний тиск водню в гідриді був меншим за 1,013 бар. У випадку електроду із мідною добавкою тиск плато рівний 0,0343 бар і 0,0234 бар для процесів абсорбції

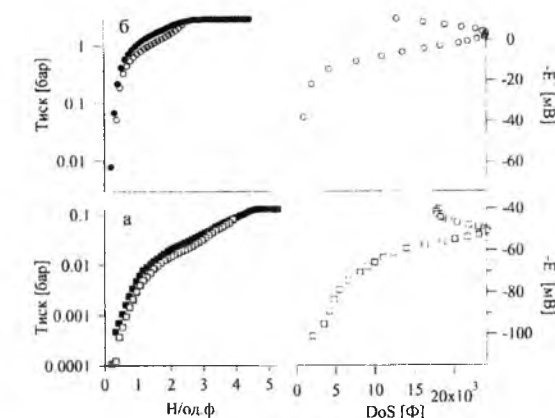


Рис. 6. Рівноважні криві заряду та розряду, отримані електрохімічно для електродів із ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ : -■- з міддю (а) та -●- з наноккомпозитом (б). Заповнені маркери – заряд, незаповнені – розряд.

і десорбції відповідно. Відтак, за відсутності витрат струму на побічні процеси, абсорбційна ємність на формулу  $MmNi_{4.3}Al_{0.2}Mn_{0.5}$  становить 3.9ІН. Для електроду із наноккомпозитом обидва плато знаходяться при тисках вище нормального атмосферного тиску: 1,56 бар і 1,39 бар для процесів абсорбції і десорбції відповідно. Абсорбційна ємність даного електроду обмежена до 2,29ІН на формулу сплаву внаслідок того, що поряд із зарядом електроду відбувається процес виділення водню на поверхні електроду. Електрод зі сплаву з мідною зв'язкою, як і електрод із наноккомпозитом характеризується одним піком густини стану водню, що означає, що водень в гідриді займає один тип міжвузль.

Криву циклоустійкості електроду із ГРП сплаву  $MmNi_{4.3}Al_{0.2}Mn_{0.5}$  з мідною зв'язкою разом із зображеннями стану частинок сплаву в електроді після різної кількості циклів заряду-розряду представлено на рис. 7. Видно, що після 30 циклів заряду/розряду у лужному електроліті частинки сплаву розтріскуються та подрібнюються до розміру зерна ~ 3 - 5 мкм. Після досягнення електродом 50 % від його максимальної ємності (185 циклів) розмір зерна у сплаві становить в середньому ~ 1 - 3 мкм. Тобто в результаті гідрування електроду в електроліті відбувається подрібнення сплаву більш, ніж у 10 разів порівняно з вихідним станом сплаву в електроді (20 - 40 мкм).

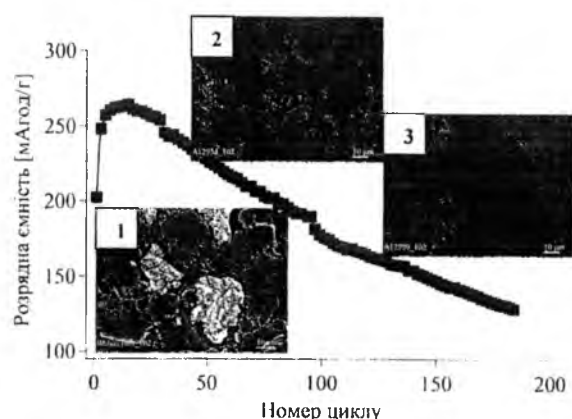
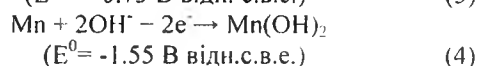
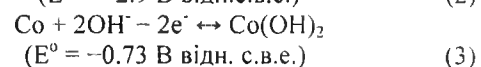
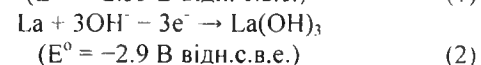
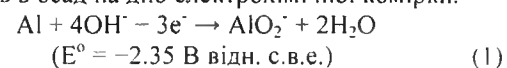


Рис. 7. Крива циклоустійкості електроду із ГРП сплаву  $MmNi_{4.3}Al_{0.2}Mn_{0.5}$  з мідною зв'язкою та фотографії сплаву в електроді (1) у вихідному стані; (2) після 30 циклів та (3) після 185 циклів заряду-розряду.

Однак не тільки механічне розтріскування сплаву внаслідок розширення об'єму елементарних комірок сплаву, а й хімічна взаємодія з електролітом у вигляді селективного розчинення деяких елементів сплаву призводить до руйнування сплаву, а як наслідок до втрати його циклоустійкості. В області потенціалів циклування алюміній може легко селективно розчинятися із сплаву і переходити в розчин у вигляді алюмінату калію за реакцією (1), залишаючись в розчині. Лантан також легко окислюється електрохімічно за реакцією (2) утворюючи  $La(OH)_3$ , який є нерозчинним в лужному середовищі та залишається на поверхні частинок

сплаву. Реакція окислення кобальту при розряді не призводить до пасивації поверхні, оскільки сам Со та його оксиди легко розчиняються у концентрованих розчинах КОН за реакцією (3). Манган зазвичай електрохімічно окислюється за реакцією (4).  $Co(OH)_2$  та  $Mn(OH)_2$  повільно окислюється атмосферним киснем до гідроксиду кобальту –  $Co(OH)_3$  та оксиду мангану –  $Mn_2O_4$ , які осідають як на стінках, так і випадають в осад на дно електрохімічної комірки.



З даних таблиці 3 видно, що найбільша кількість сплаву втрачається при циклуванні за рахунок втрати Al, що переходить в електроліт, та, в дещо меншій мірі, Mn, який частково осідає в комірки, а частково залишається в електроліті.

Зниження інтенсивності La і Ce після циклування означає, що дані елементи своїм частковим переходом в оксиди, знижують свій середній

Таблиця 3  
Втрати елементів ГРП сплаву  $MmNi_{4.3}Al_{0.2}Mn_{0.5}$  при роботі в лужному електроліті

Елемент	Елементний аналіз (EDX), кількість сигналів		Вміст в електроліті (ICP-OES), мкг/л
	Вихідна	Після 185 циклів	
Al	259	25	3547
Ni	7491	5090	23.8
La	54	34	≤ ГВ*
Ce	149	68	≤ ГВ
Mn	288	137	31.95

\*ГВ – границі визначення елементів.

атомний номер і не приймаються до рахунку загальної інтенсивності по своїх елементах.

## Висновки

Досліджено структуру, морфологію, стан поверхні газорозпиленого порошку сплаву  $MmNi_{4.3}Al_{0.2}Mn_{0.5}$  фракції 160 – 316 мкм, а також електрохімічні та воденьсорбційні характеристики електродів із даного сплаву з двома струмопровідними добавками: міддю та вуглецевим наноккомпозитом.

Встановлено, що одержаний за допомогою імпедансної спектроскопії питомий загальний опір електроду із ГРП сплаву з міддю є нижчим, ніж для електроду із наноккомпозитом. Одержані за допомогою ЕІС значення загального опору електродів добре узгоджуються зі значеннями, розрахованими із рівноважних кривих (EQ) та кривих

Тафеля (TP).

Показано, що технологія виготовлення електроду, а саме вибір струмопровідної добавки, не впливає на активацію електроду із  $MmNi_{4.3}Al_{0.2}Mn_{0.5}$  сплаву та його здатність до високошвидкісного розряду, однак впливає на максимальну розрядну ємність електроду, яка при використанні наноккомпозиту знижується на ~ 100 мА·год/г.

Тиски рівноважного плато електроду із мідною добавкою для процесів абсорбції і десорбції є значно нижчими, а абсорбційна ємність на формулу  $MmNi_{4.3}Al_{0.2}Mn_{0.5}$  є вищою, в порівнянні з електродом, який містить наноккомпозит.

З'ясовано причини відносно невисокої циклоустійкості електродів із ГРП сплаву  $MmNi_{4.3}Al_{0.2}Mn_{0.5}$ . Електрод втрачає ємність не лише за рахунок механічного руйнування сплаву в процесі гідрування, а й через селективне розчинення Al зі сплаву та часткове окиснення інших його елементів.

Не зважаючи на нижчу кінетику розряду високими струмами та розрядну ємність електродів із наноккомпозитом, дану струмопровідну добавку можна рекомендувати для виготовлення катодів із

газорозпиленого порошку сплаву  $MmNi_{4.3}Al_{0.2}Mn_{0.5}$  для нікель-металогідридних акумуляторів, оскільки вміст активного сплаву у електроді при її використанні становить 89 мас. %.

**Подяка.** Автори висловлюють подяку працівникам відділу Hydrogen & Energy із дослідницького інституту Empa – Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, особливо проф. Andreas Züttel, за технічну та фінансову підтримку у виконанні досліджень. Також висловлюємо подяку за часткову фінансову підтримку від УНТЦ (проект № 5335).

**Сподарик М.І.** – аспірант відділу № 58 Інституту проблем матеріалознавства;  
**Щербаківа Л.І.** – к.х.н., старший науковий співробітник відділу № 58 Інституту проблем матеріалознавства;  
**Самелюк А.В.** – науковий співробітник відділу № 22 Інституту проблем матеріалознавства;  
**Солонін Ю.М.** – д.ф.-м.н. член-кор. НАНУ, заступник директора ІПМ НАНУ, нач. від. № 58 Інституту проблем матеріалознавства.

- [1] T. Sakai, H. Yoshinaga, H. Miyamura, N. Kuriyama, H. Ishikawa, J. Alloys Comp. 180(1-2), 37 (1992).
- [2] M. Raju, M.V. Ananth, L. Vijayaraghavan, J. Power Sources 180(2), 830 (2008).
- [3] T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, H. Ishikawa, I. Uehara, J. Alloys Comp. 192(1-2), 155 (1993).
- [4] E.A. Kumar, M.P. Maiya, S.S. Murthy, B. Viswanathan, J. Alloys Comp. 476, 92 (2009).
- [5] T. Sakai, K. Oguro, H. Miyamura et al., Less Common Metals 161, 193 (1990).
- [6] D. Chartouni, A. Züttel, K. Gross, L. Schlapbach, J. Alloys Comp. 241, 160 (1996).
- [7] G.D. Adzic, J.R. Johnson, S. Mukerjee, J. McBreen, J.J. Reilly, J. Alloys Comp., 253-254, 579 (1997).
- [8] H. Uchida, M. Kawachi, K. Goto, Y. Watanabe, Y. Matsumura, Zeitschrift fur Physikalische Chemie 183, 303 (1994).
- [9] L.G. Shcherbakova, Yu.M. Solonin, E.M. Severyanina, Proc. Int. Conf. Hydr. Mater. Sci. (ICHMS-2007) (Sudak, Crimea, Ukraine, 2007), p. 62.
- [10] M.L. Anderson, I.E. Anderson, J. Alloys Comp. 313, 47 (2000).
- [11] D. Endo, E. Akiba, Mater. Transactions, 47(8), 1914 (2006).
- [12] G.D. Adzic, J.R. Johnson, J.J. Reilly, J. McBreen, S. Mukerjee, J. Electrochem. Soc. 142(10), 3429 (1995).
- [13] H.H. Cheng, H.G. Yang, S.L. Li, X.X. Deng, D.M. Chen, K. Yang, J. Alloys Comp. 458, 330 (2008).
- [14] H. Yuexiang, Y. Hui, Z. Hon, J. Alloys Comp. 330-332, 831 (2002).
- [15] K. Young, T. Ouchi, A. Banik, J. Koch, M.A. Fetcenko, L.A. Bendersky, K. Wang, M. Vaudin, J. Alloys Comp. 509(14), 4896 (2011).
- [16] R.C.Jr. Bowmann, C. Witham, B. Fultz, B.V. Ratnakumar, T.W. Ellis, I.E. Anderson, J. Alloys Comp. 253-254, 613 (1997).
- [17] Yu.M. Solonin, V.V. Savin, S.M. Solonin, V.V. Skorokhod, T.I. Bratanich, J. Alloys Comp. 253-254, 594 (1997).
- [18] L. Shcherbakova, M. Spodaryk, Yu. Solonin, A. Samelyuk, Int. J. Hydrogen Energ. 38(27), 12133 (2013).
- [19] M. Spodaryk, L. Shcherbakova, A. Sameljuk, Yu. Solonin, V. Zakaznova-Herzog, B. Braem, M. Holzer, P. Mauron, A. Remhof, A. Züttel, Electrochemical properties of gas-atomised  $LaNi_5$ -based alloy electrodes (submitted to J. Alloys Comp.).
- [20] A. Züttel et al., J. Alloys Comp. 293-295, 663 (1999).
- [21] M.I. Spodaryk, L.G. Shcherbakova, A.V. Sameljuk, Yu.M. Solonin, Phys. Chem. Solid State 15(1), 155 (2014).

M.I. Spodaryk, L.G. Shcherbakova, A.V. Sameljuk, Yu.M. Solonin

## Application of Gas Atomised $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ Alloy as Material of the Negative Electrode in Ni-MH Batteries

Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, Krzhyzhanovskiy Str., 3, 03680, Kyiv-142, Ukraine  
email: [poshtamary@ukr.net](mailto:poshtamary@ukr.net)

The electrochemical properties of the gas atomised  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  alloy electrodes such as activation rate, discharge capacity and high rate discharge ability have been investigated. Determined using electrochemical impedance spectroscopy total resistance of the electrodes are in good agreement with those calculated from other electrochemical dependencies. It is shown that the use of lightweight carbon nanocomposite as the electrode conductive additive slightly reduces the discharge capacity of the electrode and the electrode reactions kinetics compare to the electrode with copper additive. The corrosion stability of the electrodes in alkaline electrolyte has been studied.

**Keywords:** gas atomised alloy, fraction, kinetics, hydride, nanocomposite additive, corrosion.

УДК 621.362.2

ISSN 1729-4428

Т.О. Маник<sup>1</sup>, В.Р. Білінський-Слотило<sup>2</sup>

## Розрахунок секційних модулів на основі $Bi_2Te_3$ / $PbTe$ для термоелектричних генераторів

<sup>1</sup>Буковинський державний фінансово-економічний університет, 58000, вул. Штерна 1, Чернівці, Україна, e-mail: [manuko@rambler.ru](mailto:manuko@rambler.ru)

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

Представлено результати розрахунків секційних термоелектричних генераторних модулів методами комп'ютерного проскування. Встановлено, що використання в двосекційних модулях в якості холодних секцій матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$ , а гарячих –  $PbTe$  дає можливість підвищити їх ефективність у діапазоні температур 303-773 К в 1,28 разів у порівнянні з термоелектричними модулями з однорідних матеріалів.

**Ключові слова:** секційний термоелемент, рекуператори, ефективність.

Стаття поступила до редакції 12.09.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

В останні десятиліття, у зв'язку з підвищенням попиту на нетрадиційні джерела електроенергії, все більшу увагу привертає рекуперация теплових відходів. Термоелектрична енергія є перспективним джерелом поновлюваної енергії, а відсутність рухомих частин і можливість функціонування в екстремальних умовах забезпечують термоелектричним рекуператорам тепла високу надійність. Серед термоелектричних матеріалів, що використовуються для створення генераторних модулів на рівень гарячих температур до 500 °С традиційними є матеріали на основі  $Bi_2Te_3$  та  $PbTe$  [1, 2]. Однак, широке практичне застосування генераторів на їх основі стримується недостатньо

високим коефіцієнтом корисної дії (ККД).

Метою даної роботи є оцінка можливості збільшення ККД термоелектричних модулів з потенційно кращих матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$  та  $PbTe$  шляхом використання секційних термоелементів.

### 1. Методика проведення розрахунків

Проведеним аналізом впливу технології отримання термоелектричних матеріалів на їх властивості встановлено, що матеріали, котрі виготовлені методом іскрового плазмового спікання, у порівнянні з іншими методами, характеризуються високою однорідністю, механічною міцністю і

Таблиця 1  
Вартість вихідних компонентів, їх процентний вміст та густина у матеріалах, що використовуються для створення термоелектричних генераторних модулів

Матеріал	Bi	Pb	Te	Se	Sb	S	Na	Sr
Характеристики								
Ціна (2012р.), \$/кг [7]	22,4	2,5	155	127,8	13,3	0,16	0,15	0,05
Вміст вихідних компонентів у $n - Bi_2(Te_{0,88}Se_{0,2})_3$ , %	54,17	-	39,69	6,14	-	-	-	-
Вміст вихідних компонентів у $p - (Bi_2Te_3)_{0,24}(Sb_2Te_3)_{0,76}$ , %	15,01	-	57,29	-	27,70	-	-	-
Вміст вихідних компонентів у $n - Sb_{0,004}Pb_{0,996}Te_{0,88}S_{0,12}$ , %	-	63,89	34,77	-	0,15	1,19	-	-
Вміст вихідних компонентів у $p - PbTe + 2mol\%Na + 4mol\%SrTe_2$ , %	-	60,16	38,62	-	-	-	0,14	1,08
Густина, г/см <sup>3</sup> [8]	9,747	11,35	6,24	4,79	6,691	2,07	0,971	2,54



Таблиця 2

Густина та вартість досліджуваних термоелектричних матеріалів

	Густина, г/см <sup>3</sup>	Ціна, \$/кг
$n - Bi_2(Te_{0,88}Se_{0,12})_3$	8,05	81,5
$p - (Bi_2Te_3)_{0,24}(Sb_2Te_3)_{0,76}$	6,891	95,84
$n - Sb_{0,004}Pb_{0,996}Te_{0,88}S_{0,12}$	9,456	55,5
$p - PbTe + 2mol\% Na + 4mol\% SrTe$	9,267	61,37

високими значеннями добротності. Враховуючи цю особливість проведено вибір матеріалів для досліджень:

- для віток  $n$ -типу обрано  $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) [3] та  $Sb_xPb_{1-x}Te_{0,88}S_{0,12}$  ( $0 \leq x \leq 0,008$ ) [4];

- для віток  $p$ -типу провідності обрано  $(Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$  ( $0,16 \leq x \leq 0,24$ ) [5] та  $PbTe + 2 mol\% Na + x mol\% SrTe$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) [6].

Ціни на вихідні компоненти [7] і табличні значення густини елементів [8] приведені в табл. 1. Також визначали вміст кожного елемента в твердому розчині.

Розрахунок вартості матеріалів для термоелектричних модулів проводився шляхом використання наведених у таблиці 1 даних по цінах вихідних компонентів. Результати розрахунків густини та вартості досліджуваних термоелектричних матеріалів представлені в таблиці 2.

Проектування і розрахунок характеристик генераторних модулів здійснювали за допомогою комерційного програмного пакету скінченно-елементного моделювання Comsol Multiphysics [9], використовуючи експериментальні температурні залежності термоелектричних параметрів: термоелектрорушійної сили (термо-ЕРС), електропровідності і теплопровідності приведених вище матеріалів. Температурні залежності термоелектричних параметрів апроксимували поліномами, коефіцієнти яких вводили в програму в якості вхідних даних.

Розроблено модель термоелемента, яка описує розподіл температури і потенціалу вздовж висот його віток. Рівняння розподілу фізичних полів в термоелементі отримано з законів збереження енергії

$$C_{11} = \alpha\sigma T + U\sigma, C_{12} = \kappa + \alpha^2\sigma T + \alpha\sigma U, C_{21} = \sigma, C_{22} = \sigma\alpha. \quad (7)$$

Вхідні дані включають також температури теплопоглинаючої та тепловіддаючої поверхонь, питомий тепловий опір керамічних пластин, товщину керамічних та комутаційних пластин, питомий тепловий та електричний опір комутаційних пластин.

## II. Розрахунок секційних генераторних модулів

Результати розрахунків модулів з однорідних матеріалів (вибрана оптимальна концентрація

$\text{div } \vec{W} = 0$  та електричного заряду  $\text{div } \vec{j} = 0$  наступним чином:

$$\vec{W} = \vec{q} + U\vec{j}, \quad (1)$$

$$\vec{q} = \kappa \nabla T + \alpha T \vec{j}, \quad \vec{j} = -\sigma \nabla U - \sigma \alpha \nabla T \quad (2)$$

де  $\vec{W}$  – густина потоку енергії;  $\vec{j}$  – густина електричного струму,  $U$  – електричний потенціал,  $T$  – температура,  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності та теплопровідності.

Враховуючи в (1) вирази (2), маємо:

$$\vec{W} = -(\kappa + \alpha^2\sigma T + \alpha U\sigma) \nabla T - (\alpha\sigma T + U\sigma) \vec{j} \quad (3)$$

Тоді закони збереження приймають вид:

$$-\nabla \cdot [\xi \nabla T] - \nabla \cdot [\zeta \nabla U] = 0, \quad (4)$$

$$-\nabla \cdot (\sigma \alpha \nabla T) - \nabla \cdot (\sigma \nabla U) = 0,$$

де  $\xi = \kappa + \alpha^2\sigma T + \alpha U\sigma$ ,  $\zeta = \alpha\sigma T + U\sigma$

Рівняння (4) – диференціальні рівняння другого порядку в частинних похідних для шуканих функцій  $U$  і  $T$ , які потрібно було привести до однієї з стандартних форм програми Comsol Multiphysics:

$$\nabla \cdot (-C \nabla M) = 0 \quad (5)$$

Якщо  $M = \begin{bmatrix} U \\ T \end{bmatrix}$ , а  $C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{bmatrix}$ , то рівняння

(5) матиме вигляд:

$$\nabla \cdot (-C_{11} \nabla U) + \nabla \cdot (-C_{12} \nabla T) = 0, \quad (6)$$

$$\nabla \cdot (-C_{21} \nabla U) + \nabla \cdot (-C_{22} \nabla T) = 0.$$

Порівнюючи рівняння (4) і (6) отримуємо значення коефіцієнтів комп'ютерної програми, що залежать від термоелектричних характеристик матеріалів:

легуючих домішок, що відповідає найвищій добротності матеріалу) кількістю термоелементів 56 пар, висотою гілок 5,6 мм і площею поперечного перерізу віток  $4,3 \times 1,8$  мм<sup>2</sup> наступні:

- максимальний ККД модуля на основі  $Bi_2Te_3$  для робочого діапазону температур 30-230 °С, де за  $n$ -вітку використано  $Bi_2(Te_{0,8}Se_{0,2})_3$ , а за  $p$ -вітку –  $(Bi_2Te_3)_{0,24}(Sb_2Te_3)_{0,76}$ , складає 7,5 %, а електрична потужність – 4 Вт.

- максимальний ККД модуля на основі  $PbTe$  для робочого діапазону температур 30-500 °С, де за  $n$ -вітку використано  $Sb_{0,004}Pb_{0,996}Te_{0,88}S_{0,12}$ , а за  $p$ -вітку

$PbTe + 2 mol\% Na + 4 mol\% SrTe$ , складає 10,5 %, а електрична потужність – 13,6 Вт. Слід відмітити, що при перепаді температур 30-230 °С ефективність даного модуля становить тільки 3,8 %.

Таким чином, доцільним було проведення розрахунків двосекційного модуля, використовуючи  $Bi_2Te_3$  для холодних секцій, а  $PbTe$  – для гарячих. Так як секції повинні бути з'єднані послідовно, то

$$I = \frac{\alpha_i \cdot \Delta T_i}{r_i \cdot (1 + \sqrt{1 + Z_i \cdot \bar{T}_i})} = \frac{Z_i \cdot Q_i^\lambda}{\alpha_i \cdot (1 + \sqrt{1 + Z_i \cdot \bar{T}_i})} = \text{const}, \quad (8)$$

де  $r_i$  – внутрішній опір,  $Z_i$  – добротність  $i$ -ої секції. У наближенні, що теплоти теплопровідності  $Q_{i\lambda}$  у суміжних секціях мало відрізняються, рівність (8) виконується тільки у випадку, коли відношення добротності  $Z_i$  до коефіцієнта термоЕРС  $\alpha_i$  матеріалів секцій однакове:  $Z_i/\alpha_i = \text{const}$ . Слід відмітити, що для режиму максимального ККД секційного модуля точною умовою узгодженості матеріалів секцій є рівність для кожної секції так званого фактору узгодженості матеріалів секцій  $s_i$

$$s_i = \frac{Z_i}{(1 + \sqrt{1 + Z_i \cdot \bar{T}_i}) \cdot \alpha_i} \quad (9)$$

Видно, що з наближення  $Q_{i\lambda} \approx \text{const}$  в (8) слідує (9). У разі значного відхилення величин  $s_i$  секції працюють не в ідеальних режимах і ККД такого термоелемента знижується.

Розрахунки факторів узгодженості матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$  та  $PbTe$  проводилися з використанням наступної залежності:

$$s(T) = \frac{Z(T)}{(1 + \sqrt{1 + Z(T) \cdot T}) \cdot \alpha(T)} \quad (10)$$

За результатами розрахунків температурної залежності факторів узгодженості досліджуваних матеріалів, наведених на рис. 1, були визначені міжсекційні температури для  $n$ - та  $p$ -віток двосекційного термоелемента. Визначення оптимальних висот секцій двосекційного термоелемента на основі  $Bi_2Te_3/PbTe$  дало можливість розрахувати основні характеристики двосекційних модулів різних конструкцій.

Оптимізація конструкції модуля залежить від варіантів виконання комутації віток: якщо комутувати термоелементи у вигляді лінійок, то їх можна з'єднувати послідовно, парно (збільшуючи струм удвічі) і т.д.; якщо ж комутацію виконувати одразу при зборці, то цим можна добитись максимальної упаковки термоелементів на заданій площі. Результати розрахунків параметрів (термоелектричних, геометричних, електричних, цінних) модулів різних конструкцій наведено в табл. 3.

Оптимізація конструкції модулів № 1 - № 4 показала, що значення їх ефективностей мало відрізняються через те, що фактор узгодженості

відношення їх ЕРС до внутрішнього опору повинно бути постійним, інакше будуть мати місце втрати електричної потужності на внутрішніх опорах секцій з великим опором і малою ЕРС. Отже, струм, що проходить у секціях віток термоелементів, повинен бути однаковим. Для режиму максимального ККД струм можна записати у вигляді

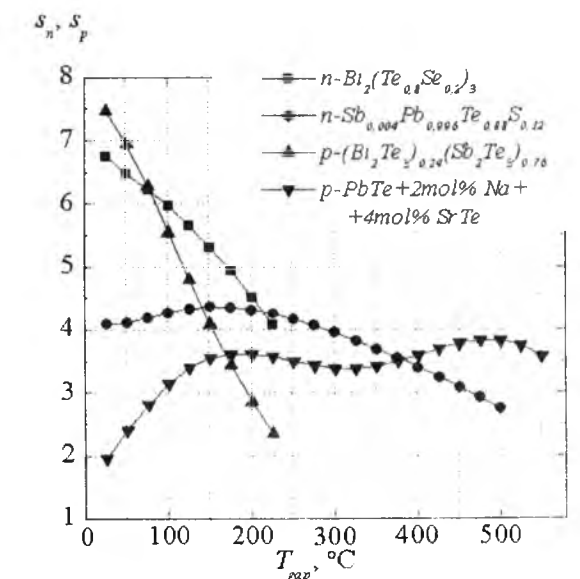


Рис. 1. Температурна залежність факторів узгодженості матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$  та  $PbTe$  з оптимальними концентраціями легуючих домішок для віток  $n$ - та  $p$ -типу провідності.

секцій віток враховано для кожного випадку. Розрахунок конструкції проводився для модулів розміром  $40 \times 40$  мм<sup>2</sup> показав, що модуль № 4 характеризується найбільшою потужністю та меншою ціною вихідних матеріалів порівняно з модулем № 1; при цьому модуль № 2 має саму низьку вартість вихідних компонентів проте характеризується занадто високими значеннями сили струму; приблизно однакову вихідну потужність мають модулі № 1 та № 3, проте для модуля № 3 задану потужність можна отримати при меншій площі модуля, а також значно нижчій вартості вихідних компонентів. Особливістю цінних параметрів є те, що модулі № 3 та № 4 характеризується однаковим значенням вартості затрат на 1 Вт вихідної потужності, а модуль № 1 потребує найбільших фінансових затрат.

Залежності ефективності від температури гарячої сторони модулів з однорідних матеріалів та двосекційних модулів з різними співвідношеннями висот секцій приведені на рис. 2. Використання двох секцій у порівнянні з односекційним модулем на

Таблиця 3

Розрахункові параметри генераторних модулів з матеріалів на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  і  $\text{PbTe}$  при  $T_{\text{гор}} = 500$  °С,  $T_{\text{хол}} = 30$  °С

№ п/п	Параметр	Значення параметру			
		Модуль № 1	Модуль № 2	Модуль № 3	Модуль № 4
1	Площа перерізу віток, $\text{мм}^2$	1,8x4,3	4x4	1,5x3	
2	Площа модуля, $\text{мм}^2$	37,3x38,9	36,5x36,5	28,5x28,5	36,5x39
3	Кількість пар віток	64	32	56	99
4	Висота $n$ - і $p$ -віток, мм	5,6	4	6	
4.1	Висота холодних секцій $n$ -віток, мм	2,5	1,75	2,65	
	Висота гарячих секцій $n$ -віток, мм	3,1	2,25	3,35	
	Висота холодних секцій $p$ -віток, мм	1,6	1,15	1,75	
	Висота гарячих секцій $p$ -віток, мм	4	2,85	4,25	
5	Загальний об'єм матеріалу, $\text{мм}^3$	5548	4096	3024	5346
5.1	Об'єм матеріалу холодних секцій $n$ -віток, $\text{мм}^3$	1238,4	896	667,8	1180,575
	Об'єм матеріалу гарячих секцій $n$ -віток, $\text{мм}^3$	1535,6	1152	844,2	1492,425
	Об'єм матеріалу холодних секцій $p$ -віток, $\text{мм}^3$	792,6	588,8	441	779,625
	Об'єм матеріалу гарячих секцій $p$ -віток, $\text{мм}^3$	1981,4	1459,2	1071	1893,375
6	Загальна маса матеріалу, г	48,31	35,68	26,32	46,53
6.1	Маса матеріалу холодних секцій $n$ -віток, г	9,97	7,21	5,38	9,5
	Маса матеріалу гарячих секцій $n$ -віток, г	14,52	10,89	7,98	14,11
	Маса матеріалу холодних секцій $p$ -віток, г	5,46	4,06	3,04	5,37
	Маса матеріалу гарячих секцій $p$ -віток, г	18,36	13,52	9,92	17,55
7	Загальна вартість вихідних матеріалів для модулів, \$	3,26	2,41	1,78	3,15
7.1	Вартість матеріалів холодних секцій $n$ -віток, \$	0,81	0,59	0,44	0,77
	Вартість матеріалів гарячих секцій $n$ -віток, \$	0,80	0,60	0,44	0,78
	Вартість матеріалів холодних секцій $p$ -віток, \$	0,52	0,39	0,29	0,52
	Вартість матеріалів гарячих секцій $p$ -віток, \$	1,13	0,83	0,61	1,08
8	Вартість затрат матеріалу на 1 Вт потужності, \$	0,17	0,08	0,10	0,10
9	Електрична потужність $P$ , Вт	19,4	28,1	18,4	32,5
10	Напруга $U$ , В	6,14	3,09	5,4	9,6
11	Сила струму $I$ , А	3,16	9,1	3,4	
12	ККД $\eta$ , %	13,44	13,46	13,4	

основі  $\text{PbTe}$  дозволяє збільшити ефективність у діапазоні температур 30-500 °С в 1,28 раз. Однак якщо  $T_{\text{гор}} \leq 230$  °С, то найкращими характеристиками

володіє односекційний модуль на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

На температурній залежності ефективності для модулів М1-М3 можна відмітити вплив

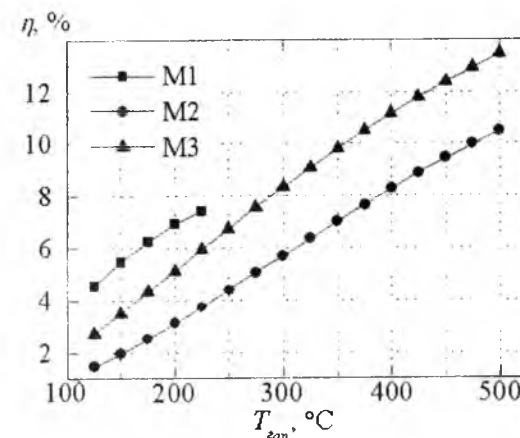


Рис. 2. Залежності ефективності від температури гарячої сторони при  $T_{\text{хол}} = 30$  °С: М1 – односекційного модуля на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; М2 – односекційного модуля на основі  $\text{PbTe}$ ; М3 – двосекційний термоелектричний модуль на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  /  $\text{PbTe}$  (модуль № 1).

невідповідності між матеріалами секцій, врахувавши який, наприклад для  $T_{\text{гор}} = 300$  °С, можна збільшити ефективність модуля в 1.11 раз.

- [1] B.I. Ismail, W.H. Ahmed. Recent Patents on Electrical Engineering 2, 27 (2009).
- [2] Z.H. Dughaish. Physica B 322(1-2), 205 (2002).
- [3] Sh. Wang, W. Xie, H. Li, et.al., Intermetallics 19, 1024 (2011).
- [4] J.Q. Li, X.X. Li, F.S. Liu, et.al., Journal of Electronic Materials 42(3), 366 (2012).
- [5] J. Jiang, L. Chen, Q. Yao, et.al., Materials Transactions 46(5), 959 (2005).
- [6] K. Biswas, J. He, I.D. Blum, et.al., Nature 489, 414 (2012).
- [7] Mineral commodity summaries 2013. U.S. Geological Survey (Reston, Virginia, 2013).
- [8] <http://chem.50webs.com/mendeleev/table.html>.
- [9] <http://www.comsol.com/products/multiphysics/>.

T.O. Manyk<sup>1</sup>, V.R. Bilynskij-Slotylo<sup>2</sup>

### Calculations of Segmented Modules Based on $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ / $\text{PbTe}$ Materials for Thermoelectric Generators

<sup>1</sup>Bukovyna State University of Finance and Economics, 58000, Shterna Str. 1, Chernivtsi, Ukraine  
<sup>2</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 58012, Kotsyubynskogo Str. 2, Chernivtsi, Ukraine  
e-mail: manykto@rambler.ru, slotulo@mail.ru

The results of segmented thermoelectric generator modules calculations by computer simulation methods are presented. Found that use of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based materials as cold sections and  $\text{PbTe}$ -based materials as hot sections for two-section modules in the temperature range 303-773 K, allows to multiply their efficiency by 1.28 as compared to single-section ones.

**Key words:** segmented thermoelement, recuperators, efficiency.

О.С. Завойко

## Дослідження поверхні зміцненої електроіскровим легуванням та підданої обробці променевими потоками концентрованих джерел енергії

Чернівецький факультет Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»:  
58000, м. Чернівці, вул. Головна, 20-4

У статті розглядаються результати прикладних і теоретичних досліджень процесів обробки поверхонь із попередньо оброблених і зміцнених електроіскровим способом або комбінованим із газовим осадженням, потоком променевих концентрованих джерел енергії, які проводяться останнім часом і є актуальними у зв'язку із розвитком електронної обробки матеріалів, що полягають у заліковуванні дефектів (тріщин, каверн, пустот, вакансій), що виникають під час його обробки.

Проаналізовано основні положення теплових моделей випаровування та утворення кратерів під час випаровування тонких плівок і шарів зміцнених високотемпературними металами IV – VI груп інструментальних сталей та деталей машин.

Обговорюється роль поверхневого масоперенесення під час випаровування серед інших механізмів руйнування металів потужними потоками енергії.

**Ключові слова:** електроіскрове легування, лазерна обробка і легування, комбіноване газове осадження, фізико-хімічна і термічна обробка, променеві концентровані джерела енергії.

Стаття поступила до редакції 25.11.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Проблеми випаровування металів під дією потужного оптичного випромінювання охоплює широке коло питань, які можна умовно розділити на внутрішні і зовнішні задачі. До зовнішньої задачі відносяться процеси руху парів, утворення плазми, поглинання енергії продуктами руйнування емісійних центрів на поверхні. Внутрішня задача вивчає процеси, що проходять у конденсованому середовищі речовини: нагрівання тіла, фазовий перехід, рух поверхні розподілу, на якій проходить випаровування.

Для описання кінетики поверхневого випаровування використовується так звана тепла модель [1], що базується на вирішенні рівняння теплопровідності для області із рухомих кордоном розподілу фаз із відповідними крайовими умовами. У випадку випаровування металів під дією концентрованих потоків енергії задача ускладнюється необхідністю врахування температурних залежностей швидкості випаровування і характеристик металу, неоднорідності і нестационарності процесу, а при випаровуванні тонких плівок – тепловідводу у підкладку і зміні прозорості плівки в процесі випаровування.

При випаровуванні сплавів внаслідок відмінних швидкостей видалення компонентів у поверхневому шарі виникають концентраційні градієнти, що постійно простираються вглибину розплаву за рахунок дифузії і конвективних потоків.

Аналізуючи вищенаведене, можна відмітити, що, хоча поверхневим випаровуванням не вичерпуються можливі механізми руйнування металів, що піддаються дії лазерного випромінювання (започатковане поверхнєве випаровування може перейти у кипіння; причиною руйнування можуть стати термічні напруження, рух розплаву під дією градієнту тиску парів і т.д.).

Визначення і дослідження поверхневого випаровування має, в певній мірі, основоположний характер, оскільки із нього починається більшість інших процесів. Визначення температурного поля у випарюваному металі необхідне для визначення термічних напружень, що пов'язане із тріщиноутворенням на поверхні, оцінки тиску на поверхні розподілу фаз, аналізу кінетики зростання бульбашок при кипінні, а також для формування граничних умов зовнішніх задач.

Тому розвиток теплової моделі випаровування складає перспективу для більш точного кількісного аналізу перелічених факторів.

### I. Аналітичні положення теплової моделі

Процес випаровування в межах теплової моделі розглядається, як задача про рух кордону конденсованої фази – пару.

Одномірна постановка формулювання такої задачі має вигляд, [2]:

$$p T(x, t) = T_{\infty} + T_u \exp[v_0 a^{-n} (v_0 t - x)] \quad (1)$$

$$v = q [Q + c (T_u - T_{\infty})]^{-m} \quad (2)$$

де,  $T(x, t)$  - температурне поле;  $q$  – густина потоку енергії;  $a$   $Q$  – відповідно температуропровідність, теплопровідність і теплота випаровування одиниці об'єму металу;  $x$  закон зміни за часом координати поверхні випаровування;  $v$  – швидкість переміщення рухомого кордону розподілу фаз;  $n = 1$ .

У роботах Реди [3] рахується, що випаровування проходить при температурі кипіння в умовах нормального тиску  $P$ .

Для цього розглянемо канал, стінками якого є оброблюваний матеріал, а всередині каналу рухається стаціонарний потік випромінюючого газу (плазми), що містить газ-відновлювач, який дифундує із потоку до стінок і вступає на їх поверхні в реакцію відновлення. В умовах високих температур ця реакція протікає в дифузійній області, тому на поверхні матеріалу при  $y = 0$  концентрація відновлювальника  $c = 0$ , вісь ( $x$ ) направлена вздовж потоку і рахуємо, що всередині потоку є джерело газу-відновлювальника із потужністю  $F(x, y)$ .

Розрахунки показують, що при відносно невеликих інтенсивностях потоку енергії ( $q = 10^8 \text{ вт/см}^2$ ), при  $a = 6 \div 7$ , температура поверхні випаровування незначно відрізняється від  $T_u$ ,  $a = 7$ ; при  $q > 10^8 \text{ вт/см}^2$ , як правило  $T_b \gg T_k$  і врахування температурної залежності швидкості випаровування є суттєвим.

Оскільки температура випаровування поверхні змінюється в широких межах, необхідно розглянути температурну залежність характеристик металу, де залежність теплоти випаровування від температури описується наближеним рівнянням, [4]:

$$Q / Q_h = th (Q \cdot T_0 / Q_h \cdot T_b); \quad (3)$$

де,  $Q_h$  - теплота випаровування при температурі кипіння  $T_k$ ;  $T_0$  – критична температура. Із цього виразу слідує, що при  $T_b < 0,6$  теплота випаровування слабо змінюється з температурою, а потім (при  $T_b \sim T_0$ ) швидко спадає до нуля. Експериментальне визначення швидкості переміщення кордону розподілу фаз із одночасною зміною температури поверхні [5] показує хороше узгодження експериментальних даних для сталей із експоненціальним законом у діапазоні від 3500 до 10000 К.

У роботі [5, 6] у теплову модель вводяться поправки, що враховують зміну коефіцієнту відображення на протязі лазерного імпульсу продовжуваністю  $\tau$  і поглинанню випромінювання парами. Наші оцінки показали (для  $q = 10^8 \text{ вт/см}^2$ , при  $a = 9$ ,  $\tau = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ ), що глибина проплавлення металів змінюється у порівнянні із

розрахунками по формулі на 25 %, причому із них на долю зміни коефіцієнту відображення  $R$  приходить 10 ÷ 15 %.

Оскільки випаровуванню металів передують плавлення, то постановка задачі повинна враховувати наявність двох фазових переходів. Вирішення одномірної задачі (у передбаченні постійності значень температури на фазових кордонах плавлення і випаровування і постійності швидкості переміщення цих кордонів) дозволяє визначити і швидкість переміщення, і товщину шару рідини. Розглянута задача про плавлення і випаровування тонкої металеві пластины вирішувалась із врахуванням двох фазових переходів.

Деякі із перелічених механізмів, а також технологічні питання обробки плівок лазерним випромінюванням аналізуються у прискіпливому огляді [11] у нашому випадку розглядаються лише ті роботи, які присвячені розвитку теплової моделі випаровування плівок.

### II. Дослідження кратерів у випареному матеріалі поверхні зміцнених електродів електроіскровим способом концентрованими потоками енергії

Розгляд процесів випаровування у одномірному наближенні дозволяє розрахувати швидкість випаровування, температурне поле і глибину утворених кратерів та їх діаметр. Для визначення діаметра і маси випаровуваної речовини необхідний аналіз трьохмірного процесу утворення кратера, що базується на вирішенні трьохмірної задачі теплопровідності у області із рухомою поверхнею розподілу фаз та врахуванням таких факторів, як рух розплаву, багаторазове відображення випромінювання від стінок кратеру, конденсація парів і екранування випромінювання продуктами руйнування.

Такий аналіз в наш час відсутній; для пояснення окремих закономірностей процесу використовують в тій чи іншій мірі наближені моделі, в яких довільні механізми руйнування розглядаються без коректного врахування їх взаємного впливу. Слід підкреслити, хоча випаровування і не являється єдиним механізмом видалення речовин при утворенні виямки, процес розвитку кратеру неможливо проаналізувати без урахування випаровування [4].

Кінетика квазістаціонарного розвитку кратерів на основі вирішення задачі теплопровідності у трьохмірній області із рухомою поверхнею розподілу фаз розглянута задача про розвинення кратеру у вигляді параболоїду обертання, який переміщається у глибину матеріалу із постійною швидкістю.

Наголошується, що випаровування проходить під дією потоку енергії (густиною  $q = \text{const}$ ), рівномірно заповнюючої в довільному перерізі кратеру.

Для аналізу залежності кінетики процесу випаровування від симетричності кратеру в роботі

[7]. розглянуте випаровування із поверхні еліптичного параболоїду, загальний вигляд вирішення якого дає:

$$T(x, y, z, t) = T_{\infty} + (T_v - T_{\infty}) \Phi(v) / \Phi(1) \quad (4)$$

Тут,  $\gamma > 1$  – ступінь асиметричності виямки (співвідношення напівосей еліпси) і визначається у параметричній формі у виразі  $\Phi(v)$  [7];

Рівняння поверхні розподілу фаз в  $(x, y, z, t) = 1$  описує у трьохмірному просторі еліптичний параболоїд, що переміщується у глибину матеріалу із швидкістю  $v$ .

Приведені в роботі [5] результати чисельного розрахунку для сталей показують, що форма лунки (кратеру) близька до параболоїду обертання, швидкість руху поверхні випаровування суттєва (у ряді випадків на порядок) і менше швидкості випаровування у одномірному наближенні, а випарна поверхня із точністю до декілька процентів рахується ізотермічною, що узгоджується із припущеннями і висновками робіт [6].

**2.1. Методика визначення температур поверхонь металів у процесі лазерного випромінювання.**

До моделі поверхневого випаровування металів під дією концентрованих потоків енергії відноситься лазерне випромінювання, яке ґрунтується на використанні теплових ефектів дії випромінювання. Концентрація потужного лазерного випромінювання на малій ділянці поверхні матеріалу призводить до його миттєвого інтенсивного нагрівання, розтоплення і випаровування.

Зміна температури поверхні матеріалу може супроводжуватися активізацією хімічних реакцій і тим самим впливати на технологічний процес [3].

Використання лазерної плазми у технологічних процесах вимагає детального вивчення її основних властивостей і параметрів, закономірностей утворення і подальшого розвитку у специфічних умовах (високого тиску, прохід через суміші розчинів, обмазок, порошкових композицій) в околиці металевих поверхонь та суміші газів. Найбільш важко експериментально отримати інформацію про початкові стадії розвитку плазми – виникненні лазерної іскри у холодному газі, ця стадія розвитку викликає підвищений інтерес, так як не зовсім сприйнятний механізм пробою холодного щільного газу в межах низьких потоків випромінювання  $G = 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> [6, 8].

Якщо розглянути холодний газ для випромінювання, через який проходить потік електронів до мішені, частина його при цьому поглинається, частина його відображається зворотньо, можна констатувати, що поверхня нагрівається і електрони, що з'являються в результаті термоемісії із поверхні підкладки, набирають енергію в результаті тормозного поглинання лазерного випромінювання у полі іонів і нейтралів. Для цього треба визнати, що лавинна іонізація у щільних (густих) газів носить, як відомо, ступеневий характер, внаслідок акту іонізації нейтральних частин електронним ударом, з'являються іони і малорухливі електрони.

Поведінка електронів в зоні опромінення

обумовлюється пружними, непружними і зверх пружними зіткненнями із важкими частинками. Важливу роль грають також процеси переносу: дифузія електронів і іонів, теплопровідність електронів і важкої компоненти. Усі процеси, що протікають в зоні випромінювання, дуже нерівноважні, так як енергію зовнішнього електромагнітного поля, що створюється випромінюванням лазера, спочатку забирають електрони, а потім від них вона передається частинкам газу. Тому електронна і інші компоненти слабо іонізованого газу із самого початку знаходяться у нерівноважних умовах і середні енергії частинок, що відносяться до різних компонентів будуть відмінними.

В даній роботі використовується азот, методами чисельного моделювання виявлено один із важливих механізмів оптичного пробою щільного газу поблизу металевої поверхні: модель оптичного пробою уявляється, як процес лавинної іонізації атомів, їх перезарядки достатньо енергетичними електронами.

У роботі також вивчалась зміна температури поверхні фольг вольфраму і нержавіючої сталі у процесі їх нагрівання і руйнування в повітряному середовищі сфокусованим випромінюванням CO<sub>2</sub> лазеру неперервної дії потужністю до 200 Вт. Температура вимірювалася за допомогою чотирьохканального спектрометра ИСМ-4М, зконструйованого і виготовленого у Інституті фізики АН БССР, який дозволяє проводити одночасне вимірювання інтенсивності випромінювання у чотирьох спектральних ділянках ( $\lambda_{1-4} = 0,96; 1,19; 1,53; 2,34$  мкм), що дає можливість визначити яскраві і кольорові температури.

У даних вимірюваннях використовувалися три перших канали спектрометра, які реєстрували випромінювання центральної частини діаметром 0,5 мм із всієї зони випромінювання діаметром 2 мм. У відповідності з оцінкою, проведеною у [7], вимірювана у дійсних дослідах кольорова температура  $T$  металів відрізняється від дійсної температури сталі, вольфраму, алюмінію не більш ніж на 2,5; 6; і 3 % відповідно.

При опроміненні алюмінію і вольфраму потоками густиною до  $1,5 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup> їх яскраві температури монотонно зростають, досягаючи стаціонарних значень. Поряд із цим залежність яскравих температур поверхні сталі від часу нагріву має дещо інший вигляд, після якісного прогріву повільне зростання яскравих температур сталі змінюється їх різким зростанням із послідовним прогоранням зразків.

При збільшенні густини падаючого потоку від  $1 \cdot 10^3$  до  $1,5 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup> якісний хід зміни температури сталі зостається попереднім, лише скорочується час прогорання від 50 до 3 сек.

Оскільки виміряна кольорова температура  $T$  відповідає істинній температурі, це дозволяє розрахувати значення спектральних коефіцієнтів чорноти даних металів для довжин хвиль  $\lambda_1 = 0,96$  і  $\lambda_2 = 1,19$  мкм. У роботі [7] представлені результати розрахунків  $\epsilon_{\lambda_1}$ ,  $T$  і  $\epsilon_{\lambda_2}$ ,  $T$ . Монохроматичні

коефіцієнти чорноти стали зменшуватися при зростанні температури до 2100 К, а після цього починають зростати.

Отримані результати можуть пояснюватися тільки із врахуванням обстеженого раніше [3, 4] впливу процесів окислення металів на їх швидкісний нагрів лазерним випромінюванням, що проявлялося у зростанні швидкості і зменшенні порогу руйнування металів під дією випромінювання CO<sub>2</sub>-лазера у повітрі, порівняно із нагріванням у присутності кисню.

Незважаючи на те, що температура розтоплення вольфраму 3650°К, виміряна нами температура руйнування його у повітрі сфокусованим випромінюванням CO<sub>2</sub>-лазера складає 2400-2500 К і пояснюється тим, що нагрівання вольфраму у повітрі супроводжується утворенням багат шарової окалини; виявляється, що верхній шар складається із легко сублімуючого триоксиду вольфраму WO<sub>3</sub>, температура випаровування якого є 2100 К.

Те ж саме спостерігається і у випаровуванні вторинно утвореного шару із використанням електродного матеріалу на основі металокерамічного сплаву на поверхні сталі при електроіскровому легуванні. Якщо зразок із вторинно утвореної структури сталі У10 легуваної сплавом Т15К6 при електроіскровому легуванні нагрівати на протязі ~ 1хв лазерним випромінюванням, потім охолодити, то час досягнення стаціонарної температури при повторному його випромінюванні складає 3 с, в той час, як у попередньо не нагрітого зразка цей час складає ~ 70 с.

Прискорений початок руйнування окисленого вольфраму і інших фаз у вторинній структурі покриття пов'язане із тим, що вони у твердій фазі мають широку полосу поглинання в області 500 - 1000 см<sup>-1</sup>, де проходить ефективно поглинання лазерної енергії ( $\nu = 845$  см<sup>-1</sup>).

При окисленні складової вторинної зміцненої шарової сталевий структури переважне значення має дифузія кисню через шар окалини на внутрішні кордони металу, метал-окисел, що призводить до нашарування окислів із сторони металу і вказує на постійність товщини окисної плівки пояснюється встановленням рівноваги між швидкістю окислення вторинної структури (вольфраму) і швидкістю сублімації її окислів.

Зростання швидкості наростання температури вторинної структури порядку 2000 - 2400°К, пояснюється підсиленням теплової дії лазерного випромінювання за рахунок суттєвого вкладу теплоти реакції горіння металу.

Такий характер руйнування спостерігається у металів, вторинних структур, окисли яких плавляться при температурі, меншій, або приблизно рівній температурі плавлення металів; наприклад, у маловуглецевій сталі і окремо титану. При досягненні температури плавлення окислів і сформованих вторинних фаз в межах (1900 К) полегшується доступ повітря безпосередньо до нагрітої металічної поверхні, проходить стрибкоподібне зростання швидкості реакції

окислення і структуроутворення; енергія реакції робить суттєвий внесок у загальний тепловий баланс.

Впродовж таких процесів температура у зоні взаємодії лазерного випромінювання різко зростає. При цьому відбувається зміна характеру залежності монохроматичного випромінювання від температури. Це пояснюється тим, що до 2000 К обчислені нами значення  $\epsilon_{\lambda}$ ,  $T$  стосувалися до системи «окислений метал», в той час як за температури понад 2000 К система «палаючий метал» відноситься до другого фізичного об'єкта.

### III. Випаровування металевих плівок при дослідженні процесів лазерного легування поверхонь корозійностійких сталей мартенситно-феритного (12Х13) та мартенситного (20Х13, 40Х13) класів

Дослідженню процесу руйнування металевих плівок під дією концентрованих потоків енергії в останній час присвячено декілька фундаментальних робіт, до даної проблеми відноситься приналежність лазерної обробки плівок. Вважається встановленим, що вплив оптичного випромінювання на металічні плівки із хорошою адгезією до підкладки основним механізмом руйнування плівки є випаровування.

Нами розглядаються не лише ті питання, які присвячені розвитку теплової моделі випаровування плівок, але й регулювання температур між підкладкою і плівкою для якісних зчеплень.

Задача про нагрівання двошарової системи плівка-підкладка вирішується чисельними методами і аналітично. Прогнозується процес одномірним, температуру плівки постійною за товщиною, тепловий контакт плівки із підкладкою ідеальною. Лібенсон [10] за допомогою операційного числення отримав для постійної густини потоку поглинаючої енергії  $q$  таку залежність температури плівки від часу:

$$T(t) = q(at)^{1/2} / \theta \{ 2/\pi + \psi [\exp(-1/\psi^2) \operatorname{erfc}(1/\psi) - 1] \} \quad (5)$$

де  $\gamma = \gamma h [\gamma 2c 2 (at)^{1/2}]^{-1}$ ;  $h$  – товщина плівки;  $\gamma$ ,  $c$ ,  $a$ ,  $\theta$  – відповідно густина, теплоємність, температуро- і теплопровідність, (індекс 1 відноситься до металу плівки, індекс 2 – до підкладки).

При розгляді процесу руйнування деякі автори вважають [4], що для видалення плівки достатньо нагріти її до температури кипіння, тоді умова повного випаровування плівки товщиною  $h$  за час  $t$  визначатиметься за формулою:

$$t = c(T_0 - T_h) h / Q \nu \exp(T_h / T_0) \quad (6)$$

де,  $T_0$  – початкова температура,  $T_h$  – температура кипіння при нормальному тиску;  $h$  – товщина плівки;

Сучасний стан теплової моделі дозволяє описати основні особливості випаровування металів, що представляє собою хорошу основу для аналізу інших явищ, що протікають при руйнуванні матеріалів під дією концентрованих потоків енергії.



**3.1. Основні методи дослідження лазерного легування сталей насичуючими компонентами, домішковими та комбінованими обмазками.**

Для поверхневого зміцнення деталей, що виготовлені із корозійностійких сталей і піддаються в процесі експлуатації інтенсивному зношуванню, можуть застосовуватися методи ЕІЛ, лазерної термічної (ЛТО) та хіміко-термічної (ЛХТО) обробки.

У нашій роботі досліджувалося ЛТО та ЛХТО обробки корозійностійких сталей для збільшення поверхневої твердості легуванням після електроіскрової обробки, при лазерному нагріві (ЛХТО) у режимі плавлення. Оплавлення тонкого поверхневого шару при лазерному нагріві дозволяє проводити насичення поверхні обробленого матеріалу із значною швидкістю і до більш високих концентрацій насичуючих компонентів у порівнянні із звичайним ЕІЛ та хіміко-термічною обробкою.

Зразки оброблялися на імпульсному лазері «Квант-16» (довжина хвилі випромінювання 1,06 мкм). Для легування попередньо на поверхню зразків із використанням органічно зв'язуючих компонентів наносилися обмазки довільної товщини та піддавали їх випромінюванню лазера. Дослідами встановлено, що структура і мікротвердість зон зміцнення залежать від складу компонентів і товщини насичуючих обмазок, порошоків, а також від їх активності, потужності лазерного випромінювання.

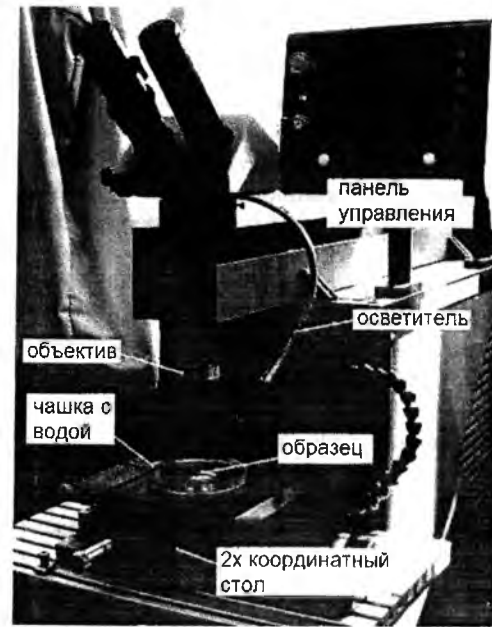
Модифікація покриттів проводилася на Nd: YAG - лазерному технологічному комплексі «Irs - 50» (рис. 1), а контроль за густиною потужності лазерного випромінювання здійснювався за допомогою спеціального вимірювача потужності «Lazerstar Orphi» (рис. 2).

У лазерах технологія обробки матеріалів найбільш часто використовує енергетичний параметр густини потужності падаючого випромінювання, що вимірюється у Вт/м<sup>2</sup>. Схема перетворення електричної енергії у потік випромінювання представлено на рис. 3.

При цьому регулювання її значення здійснювалося величиною напруги на лампі накачування активного середовища лазера і продовжуваністю імпульсу випромінювання. Другим важливим параметром являється кількість падаючих імпульсів у точку, або процент перекриття плям опромінення.

Таким чином в режимі лазерної ІК – обробці базовими управляючими факторами являються:

- а) напруги на лампі накачування, В;
  - б) час однакової взаємодії, або продовжуваності імпульсу, мс;
  - в) коефіцієнт перекриття плям опромінення, %;
- Параметр регулюємої якості формуємого покриття повинен відповідати таким вимогам:
- 1) представляти собою показник якості наплення покриття;
  - 2) бути функціонально зв'язаними із показниками остеоінтеграції;
  - 3) вимірюватися із найбільшою точністю при



**Рис. 1.** Лазерний технологічний комплекс «Irs - 50».



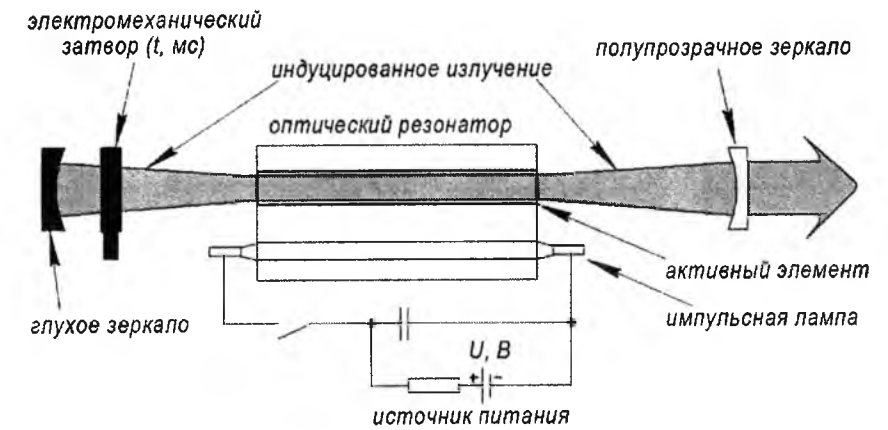
**Рис. 2.** Вимірювач потужності лазерного випромінювання «Lazer Star Orphi».

зміні режиму процесу формування покриття;

- 4) бути однозначним;
  - 5) бути обмеженим межами технологічних можливостей обладнання і аналітичної апаратури;
  - 6) відповідати механічній міцності, що представляється міцністю зчеплення (МПа);
  - 7) відповідати фазово-структурному стану (%);
  - 8) відповідати шорсткості, в тому числі морфологічній гетерогенності покриття (мкм);
- Для розробки технологічних рекомендацій, що забезпечують отримання покриттів із необхідними властивостями, необхідні комплексні дослідження характеристик їх структури і поверхонь та виявлення закономірностей впливу на них режимів і лазерного модифікування шляхом математичної обробки.

Було апробовано легування сталей елементами обмазки, що складаються із нітридів і карбідів кремнію, дибориду титану, які понижують мікротвердість сталей мартенситного класу у порівнянні із лазерною термообробкою.

Такі важкоплавкі метали (V, W, Nb, Ni) незначно



**Рис. 3.** Схема перетворення електричної енергії у світловий потік.

підвищують мікротвердість, але комплексне легування вуглецем, бором, титаном в сукупності дозволяє підвищити мікротвердість усіх

близькі до критичних, проходить наплавка речовини обмазки на підкладину; при цьому із збільшенням енергії імпульсу лазерного випромінювання величина критичної кількості обмазки зростає (рис. 5 – в, г).

При більших енергіях імпульсу і незначній товщині обмазки твердість зони плавлення різко знижується у порівнянні із твердістю цієї сталі (20X13) після ЛТО.

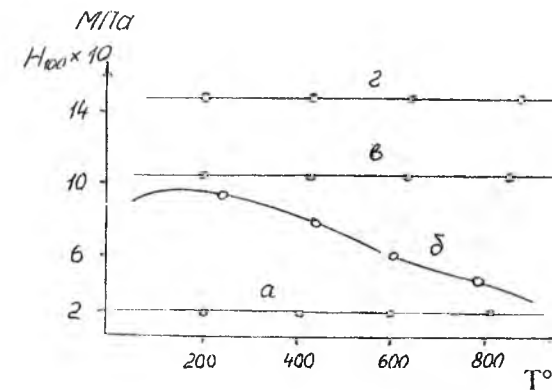
Рентгеноструктурний аналіз сталей показав наявність у зоні плавлення великої кількості аустеніту і незначної кількості мартенситу; зростання кількості обмазки приводить до підвищення вмісту вуглецю у зоні плавлення, що супроводжується ростом твердості, рис. 4, г), при цьому у структурі зміцненої зони з'являються карбіди, що формують шари, які володіють однорідною твердістю.

Геометричні характеристики зміцнених зон також залежать від енергетичних параметрів лазерного випромінювання і товщин насичуючих обмазок [2]; при малій товщині обмазки (до 0,05 мм) розміри зони проплавлення у порівнянні із ЛТО збільшуються незначно. Це пояснюється підвищенням поглинання променевої енергії металом [4]. При збільшенні кількості спостерігається зменшення розмірів зони проплавленого металу за рахунок поглинання енергії обмазкою (рис. 5, а, г).

Дослідження кінетики електрохімічної корозії вказаних сталей у 3-х % розчині хлористого натрію при 20°C показало, що корозійна стійкість зразків, оброблених по відпрацьованим режимам, забезпечує мікротвердість від 5000 МПа до 10000 МПа порівняно із необробленими зразками дещо поліпшується, рис. 5, в, е, ж.

Лазерна цементация по режимам, що забезпечує високу твердість, практично не змінює корозійну стійкість сталевих матеріалів. Для виявлення режимів лазерної обробки на деформційний вплив металів досліджували мікропластичність. Значення коефіцієнту пластичності, що обчислювалися у результаті обробки діаграм навантаження, показали що ЛТО незначно знижує мікропластичність матеріалу, він складає 71 %, при ЛТО -64%.

Легування вуглецем по-різному впливає на



**Рис. 4.** Зміна твердості зон плавлення сталі 20X13 при відпалі: а) – основа; б) - ементация у твердому карбюризаторі при температурі загартування 900 °С; в) – ЛХТО, E = 8 Дж, товщина обмазки 0,3 мм, ΔF = 0 мм; г) – ЛХТО, E = 8 Дж, товщина обмазки 0,6 мм, ΔF = 0 мм.

досліджуваних сталей, в тому числі вуглецевих, до 20000 МПа. Легування бором, вуглецем, кремнієм, хромом також значно підвищує твердість сталей до 15000 -18000 МПа (рис. 5, а, б, в, г).

Існує така залежність формування зон проплавлення сталей 40X13, 20X13, що легована вуглецем поверхня, при зміні енергії випромінювання і товщини насичуючої обмазки (для кожного значення енергії випромінювання ОКГ) існує величина критичної кількості обмазки із певною концентрацією елементів, що в неї входять та, при якій вся енергія імпульсу лазерного випромінювання поглинається обмазкою і метал не піддається такому глибинному термічному впливу.

При нанесенні обмазки у кількості, що не перевищує критичну, внаслідок лазерної обробки формується зона розтопленого і швидкозакристалізованого металу, що наприклад, легується вуглецем. При ЛХТО по режимам, що

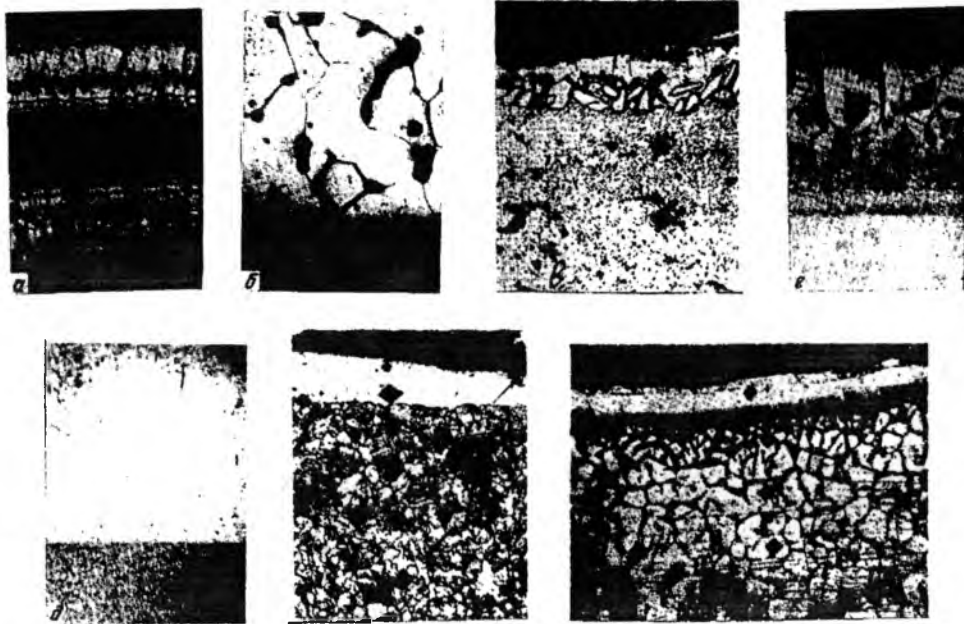


Рис. 5. Мікроструктури сталей 40X13 легованих електроіскровим способом із газовим осадженням порошковим матеріалом із Cr-покриттям, вуглецем та обробленим лазерним випроміненням в умовах композитної обмазки насиченої карбідами, нітридами, боридами перехідних металів та їх домішками: а), г) – карбіди вольфраму; б), д) – карбід титану і нітрид титану; в), г), ж) – карбіди хрому, карбіди бору, карбіди



Рис.6. Розчинення графіту у аустеніті (x 500) в основу сталі 45 після легування лазерним випромінюванням графітовою обмазкою.

деформаційну властивість матеріалу, рис. 6. Коефіцієнт пластичності структур, що мають мікротвердість 600 МПа дорівнює коефіцієнту пластичності при ЛТО даної сталі (40X13) (рис. 5, б, д).

У двох титанових сплавів, що мають ГПУ-гратку, втомлювала міцність в області малої пластичної деформації понижується більш інтенсивно, а на відмінність від металів із ОЦК-гратки, понижене значення гранці втомлюваності зберігається і при подальшому деформуванні в межах до 6–7% остаточного видовження.

Зростання концентрації вуглецю у зоні плавлення, що призводить до появи значної кількості карбідів у структурі зміцнення зони, до 48% понижує коефіцієнт пластичності [13].

Фазовий склад покриттів нанесених на термооброблену сталь 40X13 карбідами титану і вольфраму вивчалось на установці ДРОН-2 у Со-

Си- та С-випроміненні. Рентгенівські дослідження зафіксували у поверхневому шару фази матеріалу катоду (основи)  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe складний карбід  $Fe_3W_3C$ . Характер хімічної взаємодії матеріалу аноду і катоду сприяє впливу на склад зміцненого шару. Тому об'єктом дослідження слугували тверді спечені сплави марок Т15К6, Т30К4 та компоненти із довільними фракціями кобальта, бору, титану, хрому і інших домішок в межах від 0,02 до 0,08 ваг % відносно зв'язки. Присадки бору і інших вводились у твердосплавну суміш перед змішуванням її із пластифікатором. Від того, наскільки рівномірно по об'єму суміші розподілу бор і інші елементи, що введені у якості легуючих елементів, сприяє укріпленню міжзеренних кордонів і відповідно зростанню коефіцієнту переносу матеріалу.

У роботі було використано дещо відомі методи введення домішок у твердий сплав, для цього оптимальним є варіант сухого змішування.

Технологія цього способу заключається в тому, що порошки твердих сплавів перемішувалися механічним способом декілька хвилин, просіюванням через сита № 001 (10 - 15 разів), а потім повторне змішування на протязі 2,5 год. При такому змішуванні вдається більш рівномірний розподіл легуючих домішок у об'ємі твердосплавної суміші.

Крім вказаних методів мікролегування вказаних мікроелементів зроблено спробу введення у твердий сплав у вигляді з'єднань (ангідриду бору  $B_2O_3$ , борної кислоти  $H_2BO_3$ ), однак введення  $H_2BO_3$  сприяло утворенню шпарок у об'ємі зразків, а використання  $B_2O_3$  в зразках виявляло виникненню сітки мікротріщин. При такому способі введення легуючих домішок компонентів необхідне проведення відновлення окислів. Остаточні спечені зразки піддавалися фізико-механічним випробуванням на міцність при згині, густину, твердість, мікроструктурний фазовий аналіз.

Для електроіскрового легування у якості матеріалу електроду (аноду) були використанні усі перелічені марки твердих сплавів із доповненням аморфного бору і інших елементів окислів і сумішей металів IV – VI груп елементів; технологічний процес обробки проводився на установці ЛЕГ-1, ЕІЛ відбувалося на середньому 4-му режимі легування по методиці автора-дослідника [13]. Приріст катоду і ерозію аноду фіксували через кожну хвилину електроіскрового легування на ЛЕГ-1.

Розробленими матеріалами-электродами були леговані робочі поверхні матриць і пуансонів вирубних штампів на Чернівецькому заводі «Електропобутприлад» та «Заводі покрівельних матеріалів» у Снятинському районі Івано-Франківської області, що привело до підвищення міцності оснастки і зносостійкості її у 2,5 -3 рази.

Комбіновані способи обробки в останній час використовуються для отримання необхідних фізико-хімічних властивостей металічних поверхонь. Сутність їх в тому, що на поверхні деталей електрохімічними, плазмовими, локально-термічними, механіко-деформаційними, формується шар чистого металу, або сплаву, а потім здійснюють його термічну (хіміко-термічну) обробку. В цьому плані слідє відмітити хіміко-термічну обробку металів при нагріві у електролітній плазмі, яка характеризується найбільш коротким часом проведення процесу.

В наш час відомий процес при якому можна проводити дифузію електроліту із двох елементів – вуглецю і азоту. Щоб розширити гаму дифундуючих елементів і діапазон фізико-хімічних властивостей оброблених поверхонь, зразки попередньо піддавали ЕІЛ електродами різних марок металів, композиційних матеріалів, порошкових з'єднань.

Передбачалось, що подібна комбінована обробка із однієї сторони, дозволить реалізувати ефект прискореної дифузії по дислокаціям, що виникають у поверхневих шарах металів при впливі на них іскрових розрядів, і з іншої, використовувати здатність електролітної плазми збуджувати речовини пароголової оболонки до активованого іонізованого

стану, при котрому проходження дифузійних процесів також значно об'єднується.

Обробку зразків у електролітній плазмі проводилося у двох розчинах. Для азотування використовувалося водний розчин 15% хлористого аміаку і 25% водного розчину аміаку, для науглецювання – водний розчин 25% хлористого амонію та 15% ацетону. Для порівняння частини зразків із електрохімічними покриттями і оброблені на ЕІЛ установках піддавали термодифузійному відпалу при 850 °С на протязі 2 год.

Аналіз зразків, отриманих по вказаній вище схемі, виявив явища, що проходять у їх поверхнях. Наприклад, науглецювання залізних зразків без покриттів у електролітній плазмі при 850 °С призводить до формування на поверхні шару перлітної структури шириною 30 - 50 мкм. Якщо на ті ж зразки нанести хром, або нікель і обробити таким же чином у електролітній плазмі при тій же температурі, то в їх поверхневих шарах пройде дифузійне проникнення елементів покриттів на глибину 50 - 100 мкм, подібно до того, як це спостерігається при вакуумному відпалі у печах на протязі відповідних технологій.

Аналогічні явища проходять і у зразках із електролітними покриттями, які перед нагрівом у електролітній плазмі піддаються ЕІЛ, в цьому випадку елементи оброблюваних електродів, електроліту і підкладниці, вступаючи при взаємодії, утворюють широку гаму з'єднань (інтерметаліди, окисли, карбіди, нітриди, суміші).

### 3.2. Вплив поліморфізму на руйнування заліза і його сплавів при електроіскровому легуванні.

Необхідно відмітити, що термічні напруження у зоні взаємодії електроіскрового розряду можуть досягати значних величин і призводять до пластичної деформації і механічному руйнуванню матеріалів електродів. Ці обставини дозволяють використати іскровий розряд у якості джерела нестаціонарного теплового навантаження при дослідженнях матеріалів на термостійкість. Попередні проведені дослідження показали, що руйнування металу у зоні кратеру залежить не тільки від умов досліджень.

В основному руйнування залежить від властивостей матеріалів і їх структурних станів.

Дана робота присвячена і дослідженню руйнуванням при теплових ударах матеріалам із сталей і їх сплавів. Дослідженню піддавалися зразки армо-заліза і евтектоїдної сталі У8А, що випробовують при нагріванні поліморфні перетворення, а також бінарні сплави: Fe -3,2%Si, Fe -5% Sn, Fe -8% Mo, Fe -10% W у яких  $\alpha$ -фаза стабільна до плавлення. Дослідження проводилися по методиці [12] із реєстрацією спектрів акустичної емісії, як при кімнатній температурі, так і з охолодженням зразків у середовищі азоту.

Енергія розряду у більшості експериментів складає 28 Дж при діяльності 50 мкс.

Для запобігання електроіскрового легування у якості допоміжного електроду використовувалися однойменні зразки матеріалів. Дослідження структури у зоні кратеру проводилися методами

металографії, заміри мікротвердості, рентгеноструктурного аналізу і трансмісійної електронної мікроскопії уточнених зразків вибиралися для спостереження поверхневих шарів. Зразки заліза на відмінність від раніше вивчених ОЦК-металів, зруйнувати не вдалося, незважаючи на жорсткі умови випробувань (енергія розряду 120 Дж, охолодження зразків до 80°K).

У сталі У8А тріщини виявилися тільки у попередньо загартованих зразках при віддаленні від краю кратеру порядку 0,2 - 0,3 мм, рис. 5, б). Вищепредставлені сплави (Fe - 3,2 % Si - 1,5% тощо), подібно іншим ОЦК - матеріалам руйнуються під дією електроімпульсного розряду із утворенням тріщин у зоні кратеру при кімнатній температурі оточуючого середовища і енергії розряду 25 - 30 Дж. Найбільш сильніше розтріскування проявляється у сплавах залізо-кремній і залізо-олово, в яких по даним світлової мікроскопії, тріщини досягають довжини 0,1 мм і проникають у глибину до 100 мк. Менш інших руйнуються зразки сплаву залізо-молібден, що пов'язане із його порівняно невеликим коефіцієнтом термічного розширення, утворення тріщин супроводжується акустичною емісією [12].

Сигнали приймалися у полі частот 400-700 кГц, що характерний для руйнування залізних сплавів. Були отримані амплітудні спектри акустичної емісії при випробуваннях армо-заліза і сплаву залізо-кремній, попри цього були виявлені мікротріщини у кремневому залізі, що супроводжувалося випромінюванням великого числа імпульсів із великими амплітудами, в той час, коли у залізі емісія хвиль напружень проходить менш інтенсивно і характеризується малими амплітудами сигналів.

Ступінь руйнування матеріалу електроімпульсним розрядом можна характеризувати площею розкритих тріщин, що отримані із кривих розподілу сумарної довжини тріщин за глибиною, при залежності параметра:

$$P = \sum A_i^2 n_i,$$

де,  $A$  – амплітуда сигналу ;  $n$  – число сигналів із даною амплітудою, на площі тріщин, що розкриваються.

Зростання площі утворених мікротріщин відповідає збільшенню параметрів акустичної емісії, яка зберігається також і в зразках, що не руйнуються при випробуваннях, що пов'язано із протіканням інших фізико-хімічних процесів.

Структурні дослідження у зоні кратерів показали, що на поверхні сталі У8А і армо-заліза у результаті електроімпульсної дії з'являється сильно зміцнений шар, товщина якого для сталі У8А складає  $\approx 35$  мк, а для заліза – 15 мк. Металографічно спостерігається характерний голковий рельєф, який не вдається розчинити хімічним травленням, що типово для білих шарів. Рентгеноструктурний аналіз і дифракційна електронна мікроскопія довели, що у сталі білий шар являє собою дефектний мартенсит і сильно наклепаний остаточний аустеніт із частково нерозчиненими карбідами, а у залізі – мілкоголковий мартенсит.

Тріщини у загартованій сталі У8А утворюються

на границі мартенситу іскрового шару і крихкої мартенситної матриці [13]. У сплавах, що зберігають при нагріві ОЦК-гратку, утворення білих шарів замічено не було, бо для цих сплавів характерне невелике зміцнення поверхні (не більше 20 %) у порівнянні із залізом (60%) і сталлю (26 % у попередньо нормалізованому стані) при наявності смуг ковзання, що перетинаються.

Аналізуючи вказані результати, можна констатувати про існування впливу поліморфізму на руйнування і структурні зміни у залізі та його сплавів при електроіскровій взаємодії. В залізі і вуглецевій сталі дія термічних напружень проходить в умовах поліморфних перетворень як при нагріві, так і при швидкому (не менш 100°С/с) охолодженні, що забезпечувало мартенситний механізм перетворень навіть у високоочищеному залізі [10]. При цьому релаксація термопружних напружень може проходити за рахунок спрямованого мартенситного перетворення, що понижує ймовірність утворення тріщин у матеріалі.

Певний внесок у термостійкість може робити і заліковування мікротріщин при  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  - переходах методами лазерного випромінювання (рис. 7).

У інженерній практиці значний інтерес представляє отримання кількісної інформації про дифузійні процеси у зрощенні сплавів при їх конденсації, в дифузійних шарах навіть у твердих розчинах мають місце суттєві неоднорідності структури і властивостей. Виділення нових фаз у покриттях викликає прояв мікроконцентраторів напружень і підвищує схильність покриттів до крихкого руйнування, зародкові тріщини стимулюють це руйнування. Для збільшення опору

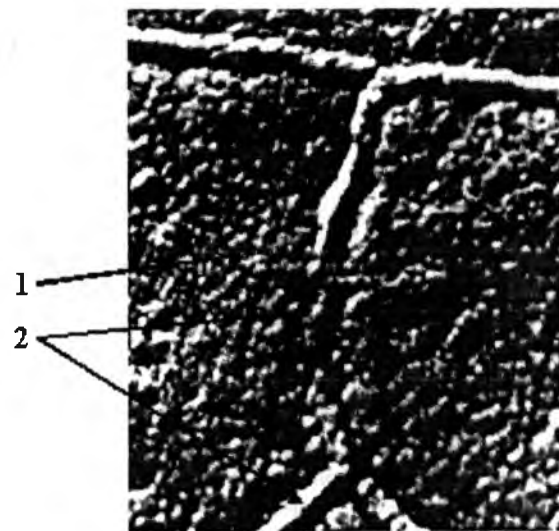


Рис. 7. Поверхня аморфізованого шару, що піддана ЕІЛ із виявленими мікротріщинами надалі піддана лазерній обробці(У8А) СО<sub>2</sub>-лазером аморфізованими структурами у спеціально складеному газореакційному порошковому середовищі (збільш. 2500x2); 1 - аморфізований поверхневий шар ; 2 - аморфізований шар у зонах залічених мікротріщин деталей машин.

розповсюдження тріщин критичного розміру необхідно підвищувати густину дислокацій у самій поверхні насичення (необхідне формування дислокаційних стінок), які запобігають розповсюдженню тріщин і розвитку сколів, зсувів у структурі. Сітка дислокацій виявиться ще більш важливою для запобігання, якщо на ній виділяться включення зміцнюючої фази, або закріплюється атмосфера домішкових атомів. Укріплюючи сітку, можна отримати шляхом її дозування пластичною деформацією із послідуною полігонізацією. Дислокаційні сітки і мало кутові кордони, глибоко проникають вздовж потоку дифузії, закріпленими виділеннями і атмосферами домішкових атомів, що забезпечують високий опір розповсюдженню тріщин.

#### IV. Обговорення експериментів та їх рекомендації

Аналізуючи коефіцієнт пластичності, крихкість, міцність зміщеної поверхні, складається можливість, змінюючи режими лазерної обробки, варіювати як мікротвердість зміщених зон, так крихкість і пластичність.

При експлуатації деталей машин, що працюють в умовах посиленого тертя, важливо створення на поверхні металу шару із підвищеною твердістю і збереженням її у заданому інтервалі при нагріванні швидкісного прокатування і різання металів [5].

Досліджено зміну мікротвердості зон лазерного зміцнення після легування вуглецем, внаслідок нагрівання та відпалу в середовищі аргону за тиском 940 МПа у інтервалі температур 100-750 °С, часом витримання у ізотермічному режимі (1 год), встановлено, що лазерне легування вуглецем підвищує теплостійкість у порівнянні із ЛТО і звичайною цементацією (рис.2 ;б.).

При нагріві до 750°С не проходить змін структури і властивостей зон зміцнених лазерною цементацією, бо після звичайної цементації мікротвердість зменшується від 200°С. Після ЛТО мікротвердість зон лазерного зміцнення починає падати вже при 350°С (до 6500 МПа), а при 650°С понижується від 8000 МПа до 4800 МПа [6, 7].

При обробці поверхонь у режимі без оплавлення ( $\Delta F = -7$  мм,  $E = 24$  Дж) зміна профілю поверхні металу не спостерігалася. Із зростанням енергії імпульсу проходить утворення кільцевої впадини по краях зони лазерної взаємодії і виступу в її центрі, перепад висот сягає 25 мкм ( $E = 30$  Дж,  $\Delta F = 0$  мм).

Нанесення графітової обмазки на поверхню сталі змінює профіль, склад поверхні в процесі лазерної обробки у порівнянні із ЛТО, перепад висот у цьому випадку складає 5-10 мкм.

Порівняння ЛТО з оплавленням і ЛХТО вказує на те, що необхідні припуски на подальшу механічну обробку (шліфування, полірування) - від 20 до 50 мкм.

Проведені дослідження спрямовані на перспективу вдосконалення технології ЛТО і ЛХТО

деталей, що виготовлені із корозійностійких сталей, які працюють в умовах високонавантаженого тертя і підвищеного зносу, а також поглиблення теоретичних підходів до процесів лазерного легування в умовах градієнтних структур і композиційних матеріалів, що працюють на підвищених швидкостях різання і прокатування деталей за температур до 250 - 300°.

В роботі вперше було встановлено, що мале пластичне деформування при розтягу в межах 1,5 - 2 % готових для випробування на втому зразків із довільних конструкційних сталей (вуглецевих і легованих) призводить до помітного зниження їх границі втомлюваності. Роботи по цьому питанню показали, що обстежувані явища типові для металів і сплавів з атомно-кристалічною будовою ОЦК-гратки [7].

При дослідженні вуглецевої сталі (0,33 %С) у відпаленому стані обстежилося, що на найпершій стадії попереднього деформування розтягом гладких втомних зразків, на рівні нижньої границі плинності, відбувається найбільше зниження (23 %) границі втоми при згині обертового зразка. З подальшим підвищенням ступеня попередньої пластичної деформації (5,8 % і 8,7 %) зниження границі втоми зменшилося, а попереднє деформування на рівні границі міцності (15 %) незначно підвищило границю втоми у порівнянні з його початковим значенням.

Ці досліди підтвердили, що залежність границі втоми від ступеня попередньої деформації має вигляд типовий для металів із ОЦК-граток [12], і що найбільше зменшення границі втоми має місце на початковій стадії пластичного деформування, тому можна очікувати найбільшої неоднорідності залишкових мікронапружень. Зазначаємо, що шляхом відпуску (650°С) попередньо деформованих зразків повністю відновлюється їх границя втоми. При цьому була виявлена закономірність, властива металам із ОЦК-гратками. Найбільше зниження її зафіксовано при найменшій величині попередньої деформації (1,5 %), вона збільшувалась зі зростанням асиметрії циклу.

Границя втоми після малого пластичного деформування металів із ГЦК-граткою має тенденцію до підвищення [10], що стає більш помітним зі зростанням ступеня попередньої деформації. Вказана закономірність має місце не лише при попередньому пластичному розтягу готових до випробування зразків, але й при пластичному стиску.

Як довели спеціальні випробування при знятті тонкого поверхневого шару із зміщених зразків методом витравлювання, або хімічного полірування після попереднього деформування границя втомлюваності не відновлюється. Це дає підстави вважати невірним вказане у ряді робіт пояснення обстеженого явища, що проходить із змінами у поверхневих шарах [11]. При цьому встановлено, що високий відпал повністю ліквідує негативний вплив від попередньої малої пластичної деформації.

Аналізуючи вищевказане, можна зауважити, що



ступінь мікроскопічної неоднорідності пластичної деформації у полікристалічних металах залежить також від їх атомно-кристалічної будови ґратки. Найбільша неоднорідність спостерігається у металах із ГПУ–ґраткою, найменша із ГЦК–ґраткою, проміжне місце займають метали із ОЦК–ґраткою [15].

Можна проаналізувати, що стійкість зміцнення, що досягнуте деформацією у низьковідпущеному стані, при короткочасному навантаженні у інтервалі 200 – 500 °С пояснюється збереженням високої густини дислокацій (розвинутою субструктурою), наявністю великого числа дисперсних і рівномірно розподілених карбідних частинок, а також прискорюючим впливом пластичної деформації при розтягу в процесі перерозподілу вуглецю безпосередньо за температурою випробувань.

Потрібно замітити, що міцнісні характеристики металів збільшуються із підвищенням швидкості випробувань, тому максимальне значення істинної динамічної межі міцності  $\sigma_{max}$  спостерігається, коли навантаження прикладається за швидкості, що порівнюється до швидкості розповсюдження пружної деформації ( $v_p$ ) [14], напруження при цьому включають деформаційне зміцнення, однак для кожного матеріалу напруження досягають межі руйнування при певній швидкості  $v_{кр}$ .

## Висновки

Вимоги до структури електродного матеріалу встановлені на основі вивчення механізму процесів, що проходять на електродах при іскровому розряді, і закономірностей формування зміщеного шару і у зв'язку із цим можуть бути використані при розробці електродних матеріалів, сумішей, порошкових матеріалів, газових сумішей при контрольованих атмосферах обробки.

При цьому зростають вимоги до якості покриттів і формування важливих факторів, що впливають на процеси формування покриттів із матеріалів легуючих електродів, які повинні бути достатньо міцними на згин і розрив, володіють хорошою електропровідністю, максимально допустимою електроерозією. Це сприяє найбільшому електропереносу легуючого матеріалу на зміцнюючу поверхню, яка повинна містити у своєму складі компоненти, необхідні для отримання шару із наперед заданими фізико-хімічними і механічними властивостями.

Для отримання деталей і інструментів підвищеної зносостійкості та міцності при ЕІЛ, як електродний матеріал, в основному застосовують важкоплавкі метали і їх з'єднання, а саме, тверді сплави на основі карбідів металів на основі IV – VI груп із зв'язками: кобальтовою, нікель-молібденовою, хромо-нікелевою та порошкові матеріали із їх домішковими зв'язками і сумішами, та змішуванням їх із пластифікаторами (порошки – Al, Ni, ПГХН80СР-4, фероборалу, САП-3, Мо, W, WC технічної чистоти).

Аналіз отриманих за останнє десятиріччя літературних даних свідчить про вплив не тільки в процесі втомлюваності руйнування, але й в процесах крихкого руйнування, повзучості, зносу та тертя. Втомне пошкодження і руйнування зазвичай починаються і частково обмежуються (особливо в крихких матеріалах) поверхневими шарами зразків на всьому протязі втомної довговічності. Тому вплив поверхні на процес деформації підсилюється, якщо з технологічних поглядів вона піддається спеціальній термомеханічній, або фізико-хімічній взаємодії.

У однофазних матеріалах втомні тріщини зазвичай зароджуються на поверхні у області високої концентрації дефектів перед пластичною деформацією. Втомну міцність таких матеріалів можна збільшити за рахунок поверхневого зміцнення (пластичної деформації, лазерного випромінювання, інших фізико-технічних обробок і технологій).

Розглядаючи лазерне випромінювання, як швидку реакційну взаємодію рідкометалічного поверхневого середовища і його вплив на створення певних наноструктур, покриттів, можна ствердити, що механізм «розчинення – осадження – конденсація» обумовлюється трьома основними процесами: а) адсорбцією; б) рівномірним вибірково розчиненням компонентів (частковою корозією); в) утворенням нових фаз у об'ємі деформованого (вторинно структуризованого) металу;

Останні роботи по дослідженню поверхневих явищ [15], дозволили дещо по іншому оцінити механізми адсорбційного деформування і руйнування твердих покриттів. Адсорбційно-активне середовище може полегшити не тільки рух і вихід дислокацій на поверхню, але й зародження їх; внаслідок цього їх густина у поверхневих шарах може бути набагато збільшена.

Модель впливу рідко металічного середовища на механічні характеристики деформованих металів і сплавів, коли не спостерігається їх розчинення і дифузії середовища, може бути такою:

1. Універсальність ефекту адсорбційно-активних середовищ заключається у полегшенні протікання пластичної деформації у при поверхневих шарах металу, що обумовлене пониженням вільної поверхневої енергії на кордоні розділення фаз.

2. Середовище, у тому числі рідко металічне, сприяє протіканню пластичної деформації у при поверхневих шарах не тільки за рахунок полегшення виходу дислокацій на поверхню, але і в результаті пониження напруження зародження і стартування дислокацій.

3. Підвищена генерація дислокацій в умовах, що обмежують релаксацію, сприяють збільшенню їх густини у при поверхневих шарах металу (більш сильному деформаційному зміцненню).

4. Зміцнення поверхневого шару сприяє зародженню у ньому мікротріщин при теплових деформаціях або (при деформаціях, менших, ніж у відсутності середовища).

5. Після проходження тріщиною поверхневого зміщеного шару, подальший її розвиток буде заторможений у більш в'язкій матриці і поновиться

після зростання її розкриття до значення, меншого, ніж у вакуумі, оскільки вплив середовища на деформацію локальної зони навколо вершини тріщини подібно до впливу на вільну поверхню. В результаті цього розповсюдження тріщини буде проходити при менших енергетичних витратах.

При сучасному стані досліджень рідкокристалічної крихкості із існуючих механізмів, як найбільш правдоподібних, виділяються три:

1. Розчинення-осадження, що справедливе при підвищених температурах і коли можливе розчинення твердого металу у рідкому;

2. Зміна енергії зв'язку у локальних об'ємах внаслідок утворення гіпотетичного розчину, який може реалізуватися при підвищених температурах і при умові, коли проходить проникнення рідкого металу у твердий, або хімічному реагуванні;

3. Адсорбційний вплив середовища на пластичну деформацію при поверхневих шарів, що визначають реагування на характер руйнування, або утворення мікротріщин;

Більшість зразків - багатофазні системи (сплави) зародження тріщин в яких виявляється на міжфазних поверхнях розподілу, а місцем зародження втомних тріщин у технічних сплавах часто стають тверді включення та нерозчинні частинки вторинної фази, тому поверхневі обробки, які видаляють або зміцнюють області навколо включень, збільшують втомну міцність.

Аналізуючи вищевказане, констатуємо, що найбільший ефект від поверхневої обробки буде в тому випадку, коли товщина поверхневого покриття

із високою межею міцності і низьким коефіцієнтом деформаційного зміцнення перевищує розмір частинок вторинної фази.

Отже,

1. Вивчення розвитку дрібних тріщин із використанням лінійної механіки руйнування дає можливість досліднику на більш високому рівні провести оцінку впливу довільних поверхнево-зміцнюючих обробок на робочі властивості виробів.

2. Поверхнево-пластичне деформування є ефективним методом збільшення довговічності виробів за рахунок сповільнюючого розвитку існуючих у матеріалі тріщиноподібних дефектів, або ж їх повної консервації.

3. Ступінь підвищення характеристик тріщиностійкості виробів після комплексної обробки залежить від рівня залишкових напружень стиску, максимальної глибини і епюри їх залягання.

4. Для кожного виробу і кожного комбінованого режиму обробки існують критичні глибини тріщин, при яких зникає чутливість швидкості зростання тріщини до поверхнево-зміцнюючої обробки (фізико-хімічної комбінованої обробки).

Ці уявлення залишаються для поглиблення знань шляхом досліджень зміцнення довільними комплексними методами обробки, зразки яких піддаються пластичним деформаціям у яких викликаються підвищені границі втомлюваності і розриву металу.

**Завойко О.С.** – здобувач наукового ступеню, к.т.н., асистент кафедри ТОМ.

- [1] Н.Н. Рыкалин, Лазерная обработка материалов (Машиностроение, Москва, 1975).
- [2] Ю.Л. Иванов, Применение лазеров в научных исследованиях (Лениздат, Ленинград, 1975).
- [3] А.А. Кислицын, А.В. Морар, ЖТФ, 5(14), 43, 1976.
- [4] Э.Н. Соболев, Исследование кинетики испарения металлов под действием концентрированных потоков энергии: Канд.дис. (МИСИС, Москва, 1976).
- [5] Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, И.В. Зуев и др., Физ. и хим. обраб. материалов, 1,3, 18, (1977).
- [6] В.П. Вейко, М.Н. Либенсон, Лазерная обработка (Лениздат, Ленинград, 1973).
- [7] Б.С. Михайлов, Р.Б. Тагиров, Применение лазеров в машиностроении и других областях техники и физич. вопр.разработки газовых лазеров (Наука, Москва, 1974), с. 5468.
- [8] V.S. Kovalenko, Proceeding of the Fourth International Conference 26 - 29 May, 2009, Katsively, Crimea, Ukraine, Laser Technologies in Welding and Materials Processing, (Kyiv, 2009), p. 7.
- [9] J. Meijer, A. Gilntr, V. Kovalenco et al. Laser machining by short and ultrashort pulses: State of the art. Annals of the CIRP, 51(2), 3456, (2002).
- [10] М.Н. Либенсон, Физ. і хім. обробки матеріалів, 2-3, 35, (1968).
- [11] Г.Р. Левинсон, В.И. Смилга, Квантовая электроника, 3(8), 1637, 56 (1976).
- [12] Н.В. Дубовицкая, Л.Н. Лариков, Проблемы прочности, 6(72), 58 (1976).
- [13] О.С. Завойко, С.М. Новіков, Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ, 3(48), 119 (2013).
- [14] Д.А. Кальнер, Проблемы прочности, 4, 106 (1974).
- [15] В.В. Попович, И.Г. Дмуховская, Физ.-хим. мех. материалов, 4, 30 (1978).



## Experimentalise Strength Surface Electric Ligature and Givn Work Upon Concentration System Energy

*Chernivtsi Department of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute";  
58000, Chernivtsi, Golovna st., 204, Ukraine*

In article considered the new basic phizical-technical treatment with help double procesis electric lightning ligature and gas connection condensation on steel in the new picture. This process penetration the theory binding material. electrodynamic frictional inductance electrode material on steel basic and developed practical making gas solution dipping with the obtained new composite types will continue of protective coatings based on metals with new mechanical and physical-chemical process of need.

Special priority rating in future research will be given to working out theoretical bases and production processes of obtaining high-strength materials reinforced with metal and ways of predetermining lasting stress-strain characteristics with a view to establishing principles of desining composite materials with clear-cut anisotropic characteristics. outlining new spheres of national economy which could use composite materials; theoretical and experimental research in material for outer space; stadying process which take place in materials under the effect of vacuum, low temperatures, various types of radiation and meteoritic particles; developing materials for space engeneering, machine interpolice contact ligature in steel, and laser strain strand laser technology.

**Keywords:** electric ligature, lazer process and ligature, combination gas process condensation, physical-chemical process termal obtained material.

## Пам'яті колеги Мачуліна Володимира Федоровича



(23.04.1950-27.03.2014)

Народився 23 квітня 1950 у с. Завгороднє Харківської області.

Вся наукова діяльність В.Ф. Мачуліна була пов'язана з Інститутом фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, де він почав працювати в 1973 році після закінчення з відзнакою Київського політехнічного інституту (зараз Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"). В 1978 році він захистив кандидатську, а в 1995 році – докторську дисертації. В.Ф. Мачулін є лауреатом двох Державних премій України в галузі науки і техніки (1994 і 2003 рр.). В 1998 році йому присвоєно почесне звання "Заслужений діяч науки і техніки України", а в 2007 році – вчене

звання професора. В 2000 році В.Ф. Мачуліна було обрано членом-кореспондентом, а в 2009 році – академіком НАН України.

З 2003 року В.Ф. Мачулін працював директором Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, був керівником Відділення структурного і елементного аналізу напівпровідникових матеріалів і систем Інституту та очолював Вищу атестаційну комісію України.

Основні наукові праці В.Ф. Мачуліна присвячені вивченню рентгенодифракційних явищ в напівпровідникових матеріалах та наноструктурах, а також розробці та практичному застосуванню методів високороздільних досліджень для діагностики реальної структури слабо спотворених кристалів та квантоворозмірних систем.

Важливе значення мають його роботи з вивчення фізики динамічного розсіяння X-променів реальним кристалом в найбільш складному випадку комплексної дефектної структури, що складається одночасно з локалізованих і розподілених деформацій та композиційного складу. Надзвичайно інформативним в цьому відношенні стало також встановлення закономірностей динамічної дифракції X-променів на кристалах, які одночасно містять статичні та змодельовані акустичні спотворення структури.

Цінність цих досліджень зараз набуває особливого значення, враховуючи стратегічний інтерес нашої держави в розвитку нанофізики, наноматеріалознавства, нанотехнологій і наноелектроніки та отримання субмікронних структур з заданими фізичними та фізико-хімічними параметрами і характеристиками.

Серед найбільш вагомих наукових результатів, отриманих під керівництвом і при безпосередній участі В.Ф. Мачуліна, слід відзначити наступні:

– вперше запропоновано і розроблено основи структурної діагностики реальних кристалів, які базуються на особливостях оптики X-променів в кристалічних середовищах при динамічному розсіянні, що дозволило проводити аналіз структурно-неоднорідних напівпровідникових монокристалів. При цьому отримано можливість виділення внеску спотворень структури різної природи на дифракційні параметри розсіяння X-променів;

– запропоновано нові рентгенооптичні методи, які суттєво підвищують можливості діагностики слабких спотворень в кристалах. В піонерських роботах В.Ф. Мачуліна з використанням синхротронного випромінювання як джерела X-променів для дифракції на кристалічній ґратці вперше отримана унікальна можливість спостереження поверхневої топології дефектів в епітаксійних системах і її розвиток в об'ємі та характер супроводжуючих ці дефекти деформаційних полів;

– закладено основи нового комплексного рентгеноакустичного методу структурної діагностики слабо спотворених кристалів з комбінованими деформаційними полями, який маючи високу чутливість, точність та інформативність, дозволяє встановити не лише природу домінуючого типу дефектів кристалічної ґратки (мікроефекти чи макроспотворення), але й виявити та виміряти як рівень слабких макродеформацій кристалу, так і інтегральні характеристики структурної досконалості;

– зроблено вагомий внесок у розвиток фізичних та фізико-технічних основ формування напівпровідникових приладових наноструктур, вперше досліджено особливості релаксації механічних напруг в епітаксійних системах, визначено домінуючі механізми дефектоутворення в приладових структурах “метал–діелектрик–напівпровідник”, бар'єрних наноструктурах на основі напівпровідникових матеріалів типу  $A^{III}B^V$  та інших, залежність їх від технологічних параметрів ростових процесів і їх наступних обробок.

Під керівництвом В.Ф. Мачуліна проведено широке коло досліджень з вивчення впливу випромінювань різної природи на напівпровідникові матеріали та прилади на їх основі. Проаналізовано механізми утворення дефектів при опроміненні та радіаційному відпалі, запропоновано нові технологічні процеси обробки приладових структур на основі короткочасного потужного НВЧ-опромінення, які підвищують їх стійкість до зовнішніх впливів.

Виконані дослідження дали змогу запропонувати експресні методи інтегральної оцінки структурної досконалості напівпровідникових та оптоелектронних кристалів та виробів на їх основі, які було захищено авторськими свідоцтвами СРСР і впроваджено на ВАТ “Завод чисті метали” (м. Світловодськ). Економія за рахунок виключення з процесів подальшої обробки непридатних відповідно до технічних умов виробів складала 12-15 % витрат на одиницю продукції.

У відповідності з вимогами технічної документації вперше в Україні було розроблено і створено методики контролю товщини порушеного шару в монокристалах, включаючи кристали з малими характеристиками міцності та контролю структурної досконалості монокристалів, в тому числі кристали, що містять елементи з великими атомними номерами. Створено також контрольно-діагностичний комплекс, що здатний забезпечувати автоматизований контроль структурних параметрів та параметрів міцності як напівпровідникових кристалів та систем, так і створених на їх базі різних типів приладів на всіх етапах їх виготовлення.

Методичні аспекти робіт з дослідження динамічного розсіяння в області довжин хвиль гальмівного спектру, де істотну роль відіграють явища аномальної дисперсії в реальних бінарних кристалах активно використовуються в зарубіжних синхротронних центрах для діагностики об'єктів наноструктурних розмірів (надґратки, структури з квантовими точками і ланцюгами квантових точок).

Відділення, очолюване В.Ф. Мачуліним, постійно знаходиться в науковому контакті з багатьма науково-дослідними інститутами і університетами як в Україні, так і за її межами, зокрема, в Польщі, ФРН, США, Фінляндії. Результатом такого наукового спілкування є неодноразова участь В.Ф. Мачуліна в керівництві проектами УНГЦ та INTAS. Доповіді співробітників Відділення на міжнародних конференціях отримали схвальні відгуки та високу оцінку провідних фахівців світу в галузі дифракції X-променів.

В творчому доробку В.Ф. Мачуліна майже 150 наукових праць, в тому числі 5 монографій. Серед його учнів є доктори і кандидати наук.

В.Ф. Мачулін здійснював велику науково-організаційну роботу не тільки на посаді директора Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, але й голови Наукової ради з проблеми “Фізика напівпровідників і напівпровідникові пристрої”, члена Президії НАН України, члена Міжвідомчої ради з координації фундаментальних досліджень, члена Комітету з Державних премій України в галузі науки і техніки, члена Національної ради з питань науки, інновацій та сталого розвитку України, члена Бюро Відділення фізики і астрономії НАН України, співголови Секції з проблем функціональних матеріалів електронної техніки Наукової ради з нових матеріалів Міжнародної асоціації академій наук, головного редактора міжнародного журналу “Semiconductor Physics, Quantum and Optoelectronics” та збірника “Оптоэлектроника и полупроводниковая техника”.

Як Голова Вищої атестаційної комісії України В.Ф. Мачулін вніс суттєвий вклад у справу вдосконалення та підвищення ефективності процесу атестації наукових та науково-педагогічних кадрів вищої кваліфікації.

Світла пам'ять про Володимира Федоровича Мачуліна назавжди залишиться в серцях тих, кому пощастило працювати разом з цією талановитою, щедрою і доброю людиною. Вічна йому пам'ять.

**Редакційна колегія, рідні, близькі, колеги.**

## Інформація для авторів

В журналі “Фізика і хімія твердого тіла” друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

- кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
- фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
- фізика і хімія поверхні;
- наноструктури і нанотехнології;
- фазові діаграми рівноваги;
- гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
- композитні та конструкційні матеріали;
- інформаційні та електронні технології;
- фізика і техніка НВЧ.

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” визнаний Рішенням ВАК України фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук.

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” видається один раз на квартал зі статтями українською або англійською мовами.

Рукопис подається автором українською чи англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається диск 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 (\*.orj). Малюнки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати.

### **Статті 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: [fess@pu.if.ua](mailto:fess@pu.if.ua), [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

Факс: (03422)3-15-74 тел.: (0342)59-60-82, 50-37-52

### **Статті 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.

**Анотація:** 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).

#### **Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей**

Анотації повинні бути:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті і результати досліджень).

Домашня сторінка в мережі Інтернет: [http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/pcss](http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss)

4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані якісною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в об'єм від 100 до 250 слів).

**Ключові слова:** їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних 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 колонку.

**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.

**Ілюстрації:** 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 (Видавництво, місто, рік видання).

*Приклад:*

[1]. И.М. Цидилковский, Электроны и дырки в полупроводниках (Наука, Москва, 1972).

**Журнали:** Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

*Приклад:*

[2]. N. Blutzer, A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

**Матеріали конференцій:** Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

*Приклад:*

[3]. O. Sokolov, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

**Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом!!!**

### **До рукопису додаються:**

1. **Угода про передачу авторських прав.**
2. **Рекомендація** до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.
3. **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.
4. **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.

Домашня сторінка в мережі Інтернет: [http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/pcss](http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss)

**Information for authors****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: [fess@pu.if.ua](mailto:fess@pu.if.ua), [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)  
Fax: +38 (03422) 3-15-74  
Tel.: (0342) 59-60-82, 50-37-52

Authours 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.

**Keywords:** 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 (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.

**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. (Publishers, city and year of publishing at the brackets).

*Example:*

[1]. I.M. Tsydilkovskiy, Electorns and halls at the semiconductors. (Nauka, Moskow, 1972).

**Journals:** Author(s) (initials, then last names). Journal name (use abbreviated names only for wellknown journals), volume (and issue numbers at the brackets), page numbers (year of publishing at the brackets).

*Example:*

[2]. N. Blutzer and A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

**References must be submitted in the original language and transliteration in Roman script!!!**

**On the paper added:**

1. **Authors Agreement.**
2. **The recommendation** for printing of one of the members of Editorial Board or list of possible reviewers with their address.
3. **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.
4. **Information about authors:** first and second name of every authors, scientific degree and scientific rank of each of the authors, post address and E-mail. Please, specify the address for correspondence.

**Subscription index:** 22938

**Subscription on the journal is available at any postal-telegraph office in Ukraine or at the Editorial Board of PCSS.**



# Замовляйте наш журнал на 2014 рік!

Ф. СІІ-І

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)

ГВ	місце	літер	
----	-------	-------	--

**ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ**

На \_\_\_\_\_ журнал 22938

**„Фізика і хімія твердого тіла”** (індекс видання)

(найменування видання) Кількість комплектів

Вартість	передплати		Кількість комплектів
	_____ грн _____ коп.	_____ 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 \_\_\_\_\_  
буд. \_\_\_\_\_ корп. \_\_\_\_\_ кв. \_\_\_\_\_ вулиця \_\_\_\_\_

прізвище, ініціали



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

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

**Том 15, № 2**  
**Volume 15, № 2**

**Відповідальні за випуск:**

фізико-математичні науки:

доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**

хімічні науки:

доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**

технічні науки:

доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

**Перевірте правильність оформлення передплати!**

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата.  
При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампа відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

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

Редактор  
Комп'ютерна верстка

**Соколов О.Л., Юрчишин Л.Д.**  
**Юрчишин Л.Д., Соколов О.Л.**

/підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завірний печаткою)/

Підписано до друку 17.06.2014 р. Формат 60×84/8.  
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 24,4.  
Тираж 100 екземплярів.

Видавництво  
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](mailto:vdvcit@pu.if.ua)