

У.З.

Ф  
Х  
Т  
Т

Фізика і  
хімія  
твердого  
тіла



№ 3  
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

## ІІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

**D CHEMISTRY OF  
SOLID STATE**

**№ 3  
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

Tel.: +380 (342) 59-60-82

Факс.: +380 (3422) 3-15-74

Fax.: +380 (3422) 3-15-74

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

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

[http://www.pu.if.ua/inst/phvs\\_che/start/pcss](http://www.pu.if.ua/inst/phvs_che/start/pcss)

[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

Ашеулов 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), Гладішевський 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), Олексеюк І.Д. (д.х.н., Луцьк), Панчук О.Е. (д.х.н., Чернівці), Переш Є.Ю. (д.х.н., Ужгород), Проценко І.Ю. (д.ф.-м.н., Суми), Раренко І.М. (д.ф.-м.н., Чернівці), Ромака В.А. (д.т.н., к.ф.-м.н., Львів), Сизов Ф.Ф. (член-кор. НАНУ, Київ), Сіренко Г.О. (д.т.н., Івано-Франківськ), Стасюк З.В. (д.ф.-м.н., Львів), Томашик В.М. (д.х.н., Київ), Фодчук І.М. (д.ф.-м.н., Чернівці), Чуйко Г.П. (д.ф.-м.н., Херсон), Шийчук О.В. (д.х.н., Івано-Франківськ), Штеменко О.В. (д.х.н., Дніпропетровськ)

МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВА МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Фреїк Д. (Україна)

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	
Мої наукові контакти з В.Є. Лашкар'євим-першовідкривачем р-п переходу <i>В.Г. Литовченко</i>	449
Термоелектричний ефект у стрічках допованого графену <i>Б.М. Рувінський, М.А. Рувінський</i>	457
Квазіпружне розсіювання світла і перенесення тепла в кристалах $Pb_2P_2S_6$ <i>Р.М. Біланіч, Р.М. Євич, А.А. Козутич, С.І. Перечинський</i>	464
Фізико-хімічні властивості і механізми легування вісмутом станум телуриду <i>О.М. Матківський, І.В. Горічок, Д.М. Фреїк, Г.Я. Гургула</i>	469
Концентрація домішки Європію і магнітні властивості легованих кристалів $PbTe:Eu$ <i>Д.М. Заячук, О.С. Ільїна, В.І. Микитюк, В.В. Шлемкевич, D. Kaczorowski</i>	475
Термоелектричні властивості твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$ та $PbTe-Sb_2Te_3$ на основі пліумбуму телуриду із малим вмістом легуючого компонентів <i>О.С. Криницький</i>	482
Електрохімічне впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал <i>В.І. Мандзюк, І.П. Яремій</i>	490
Електрична провідність азотовмісних нанопористих вуглецевих матеріалів <i>М.М. Кузишин, І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, Б.І. Рачій, Р.В. Ільницький, Л.О. Мороз</i>	497
Отримання та структура тонких плівок $(Ag_3AsS_3)_{0,6}(As_2S_3)_{0,4}$ <i>І.П. Студеняк, Ю.Ю. Неймет, Й.Й. Раті, О.Є. Петраченков, А.М. Соломон, Ш. Кокенші, Л. Дороуці, Р. Богдан</i>	504
Структура і явища переносу у конденсованих структурах $SnTe:Bi$ на ситалі <i>Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, І.А. Арсенюк, В.І. Маковийшин, О.Ю. Калька</i>	510
Кінетика диспергування при відпалі у вакуумі хромових та нікелевих наноплівки нанесених на оксидні матеріали <i>Ю.В. Найдіч, І.І. Габ, Т.В. Стецюк, Б.Д. Костюк</i>	516
Кінетика і механізми росту наноструктур у парофазних конденсатах $PbTe:Sb$ на ситалі <i>Я.П. Салій, І.С. Біліна, Л.Й. Межилоська, В.В. Бачук, В.В. Михайлюк</i>	523
Електростимульована дифузія йонів літію в нанорозмірні фракції модифікованої літій-марганцевої шпінелі <i>В.М. Пилипів, А.М. Бойчук, П.О. Сулим, С.В. Войтків, Т.Я. Бойчук, М.І. Гасюк</i>	530
Хімічні науки	
Термодинаміка і кристалохімія дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду $ZnTe$ (Огляд) <i>Н.Д. Фреїк</i>	536
Моделювання процесів дефектоутворення в кристалах $ZnSe$ з ізовалентною домішкою $Mg$ <i>В.П. Махній, І.В. Ткаченко, О.І. Черних, М.Ф. Павлюк</i>	548
Термодинаміка дефектної підсистеми кристалів II-VI у наближенні потенціалу Гіббса: моделювання, розрахунок <i>І.В. Горічок, Т.О. Паращук, Л.І. Никируй, Д.М. Фреїк</i>	552
Фізико-хімічне дослідження системи $Pb-Te-O$ <i>П.М. Милан, Г.В. Куп, Ж.І. Милан, Л.В. Біланчук, В.О. Товт</i>	559
Структура, енергетичні та кінетичні характеристики твердого розчину $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ <i>В.В. Ромака, П. Рогль, Л.П. Ромака, Р.О. Корж, Ю.В. Стадник, В.Я. Крайовський, А.М. Горинь, О.І. Лах</i>	563
Вплив легування і двотемпературного відпалу на дефектну підсистему $CdTe:Br$ <i>У.М. Писклинець, П.М. Фочук, І.В. Горічок, В.В. Прокопів, О.Л. Соколов</i>	569
Розрахунок фазової рівноваги у системі $NbC$ -марганцева сталь для розробки карбідосталей <i>П.М. Присяжнюк</i>	575
Вплив взаємодії у системі $ZnS (ZnO)-Sb_2S_3-Ge$ на параметри отримуваних тонких плівок <i>В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, І.П. Ковалевська</i>	579
Адсорбційні властивості шпінельних наносорбентів <i>Т.Р. Татарчук, Н.Д. Палійчук</i>	584
Технічні науки	
Методи вимірювання теплосмності кристалів (Огляд) <i>Б.П. Волочанська</i>	596

Резонансний безвипромінювальний трансфер енергії в нанорозмірних системах та його практичне застосування <i>Н.М. Вигнан, Ю.Б. Халавка, П.М. Фочук</i>	615
Вплив параметрів імпульсного струму на формування структури аморфних сплавів $Co-W$ та їх термічну стабільність <i>Д.В. Герасименко, В.О. Заблудовський</i>	630
Термоелектричне матеріалознавство твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$ , $PbTe-Sb_2Te_3$ <i>Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, О.С. Криницький, Г.Д. Матеїк, Ц.А. Криськов, С.І. Мудрий</i>	635
Діагностика намагніченості ферогранатових плівок <i>С.І. Ющук, С.О. Юр'єв, І.Р. Зачек, В.В. Мокляк</i>	643
Визначення комплексної магнітної проникності ферит-п'єзоелектричних композитів <i>В.С. Бушкова</i>	648
Імпедансний відгук і фотодіелектричні властивості нанопористих кремнеземних матриць з інкапсульованими родаміном-с і родаміном-6ж <i>Т.М. Біщанюк, І.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин, Д.В. Матулка, С.І. Будзуляк, Л.С. Яблонь</i>	653
Мікроструктура і фізико-механічні властивості високоентропійного сплаву $AlCrCoNiCuFe_x$ <i>М.В. Карпець, О.М. Мисливченко, О.С. Макаренко, М.О. Кранівка, В.Ф. Горбань</i>	661
Система використання високовольтних частотно-імпульсних полів для отримання зносостійких покриттів <i>О.С. Завойко</i>	666
Дослідження формування емалевих покриттів на алюмінію <i>В.І. Голєус, Ан.А. Салей</i>	672
Сучасні волоконно-оптичні відгалужувачі Х-типу з багатомодових кварц-кварцових волоконних світловодів <i>Ю.А. Слінченко</i>	677
Дискусії	
Квантовомеханічне правило додавання ймовірностей без хвильових функцій <i>М.А. Рувінський</i>	681
Природничо-філософське тлумачення протидії ентропії у живому світі <i>Й. Цимбрикевич, Н. Фреїк</i>	684
Інформація	
Інформація для авторів	688

**Physics and Chemistry of Solid State**  
**2014. – V. 15. – N 3**

Content	
Physical-Mathematical Sciences	
My Scientific Contacts with V.E. Lashkarev Pioneer p-n Transition <i>V.G Lytovchenko</i>	449
Thermoelectric Effect in Nanoribbons of Doped Graphene <i>B.M. Ruvinskii, M.A. Ruvinskii</i>	457
Quasielastic Light Scattering and Heat Transfer in $Pb_2P_2S_6$ Crystals <i>R.M. Bilanych, A.A. Kohutych, R.M. Yevych, S.I. Perechinskii</i>	464
Physical-Chemical Properties and Mechanisms of Tin Telluride Doped by Bismuth <i>O.M. Matkivsky, I.V. Gorichok, D.M. Freik, G.Ya. Gurgula</i>	469
Concentration of Europium Impurity and Magnetic Properties of $PbTe:Eu$ Doped Crystals <i>D.M. Zayachuk, O.S. Ilyin, V.I. Mikityuk, V.V. Shlemkevych, D. Kaczorowski</i>	475
Thermoelectric Properties of Solid Solutions $PbTe-Bi_2Te_3$ ( $Sb_2Te_3$ ) on the Basis of Lead Telluride with Low-Dopant <i>O.S Krumutsky</i>	482
The Electrochemical Insertion of Lithium Ions into Porous Carbon Material <i>V.I. Mandzyuk, I.P. Yaremiy</i>	490
Electrical Conductivity of Nitrogen-Containing Nanoporous Carbon Materials <i>M.M. Kuzyshyn, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, R.V. Ilnytsky, L.O. Moroz</i>	497
Deposition and Structure $(Ag_3AsS_3)_{0,6}(As_2S_3)_{0,4}$ Thin Films <i>I.P. Studenyak, Yu.Yu. Neimet, Y.Y. Rati, O.Ye. Petrachenkov, A.M. Solomon, S. Kókényesi, L. Daróci, R. Bogdán</i>	504
Structure and Transport Phenomena in Condensed Structures $SnTe:Bi$ on Sital <i>D.M. Freik, B.S. Dzungza, V.I. Makovyshyn, I.A. Arsenyuk, O.Yu. Kal'ka</i>	510
Dispergation Kinetics under Annealing in Vacuum Chromium and Nickel Nanofilms which Were Deposited	516



<b>Onto Oxide Materials</b> <i>Yu.V. Naidich, I.I. Gab, T.V. Stetsyuk, B.D. Kostyuk</i>	
<b>Kinetics and Mechanisms of Growth of Nanostructures in Vapor-Phase Condensates PbTe:Sb on Ceramics</b> <i>Ya.P. Saliy, I.S. Bylina, L.Yo. Mezhylovska, V.V. Bachuk, V.V. Mykhaylyuk</i>	523
<b>Electrically Stimulated Diffusion of Lithium Ions in Nanoscale Fraction of Modified Lithium Manganese Spinel</b> <i>V.M. Pylypiv, A.M. Boychuk, P.O. Sulym, S.V. Voytkiv, T.Ya. Boychuk, M.I. Gasyuk,</i>	530
<b>Chemical Sciences</b>	
<b>Thermodynamics and Crystal Defect Subsystem Zinc Telluride Crystals ZnTe (Review)</b> <i>N.D. Freik</i>	536
<b>The Defects Modeling in ZnSe Crystals with Isovalent Mg Impurity</b> <i>V.P. Makhniy, I.V. Tkachenko, A.I. Chernyh, M.F. Pavlyuk</i>	548
<b>Thermodynamics of Defects Subsystem of II-VI Crystals in Gibbs Potential Approximation: Modeling, Calculation</b> <i>I.V. Gorichok, T.O. Parashchuk, L.I. Nykyruy, D.M. Freik</i>	552
<b>Physico-Chemical Investigation of the Pb-Te-O System</b> <i>P.M. Milyan, G.V. Kun, Zh.I. Milyan, L.V. Bilanchuk, V.O. Tovt</i>	559
<b>Structure, Energy State and Electrokinetic Characteristics of <math>Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb</math> Solid Solution</b> <i>V.V. Romaka, P. Rogl, L.P. Romaka, R.O. Korzh, Yu.V. Stadnyk, V.Ya. Krayovskyy, A.M. Goryn, O.I. Lakh</i>	563
<b>Influence of Doping and Two-temperature Annealing on CdTe:Br Defective Subsystem</b> <i>U.M. Pysklynets, P.M. Fochuk, I.V. Gorichok, V.V. Prokopiv, O.L. Sokolov</i>	569
<b>Calculation of Phase Equilibrium in NbC-Manganese Steel System for Carbide Steels Development</b> <i>P.M. Prysyzhnyuk</i>	575
<b>Effect of Interaction in System ZnS(ZnO)-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ge on Parameters of the Produced thin Films</b> <i>V.F. Zinchenko, V.E. Chygrynov, O.V. Mozkova, I.R. Magunov, I.P. Kovalevska</i>	579
<b>Adsorption Properties of Spinel Nanosorbents</b> <i>T.R. Tatarchuk, N.D. Paliychuk</i>	584
<b>Technical Sciences</b>	
<b>Methods of Heat Capacity Measurements of Crystal (Review)</b> <i>B.P. Volochanska</i>	596
<b>Nonradiative Resonance Energy Transfer in Nanoscale Systems and its Practical Application</b> <i>N.M. Vyhnan, Yu.B. Khalavka, P.M. Fochuk</i>	615
<b>Effect of Pulsed Current Parameters on the Structure of Amorphous Co-W Alloys and Their Thermal Stability</b> <i>D.V. Gerasymenko, V.O. Zabudovskyi</i>	630
<b>Термоелектричне матеріалознавство твердих розчинів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: технологія, властивості</b> <i>Д.М. Фрейк, І.В. Горічок, О.С. Криницький, Н.Д. Матеїк, Ц.А. Криськов, С.І. Мудрий</i>	635
<b>Diagnostics of Ferrogarnet Films Magnetization</b> <i>S.I. Yushchuk, S.O. Yuryev, S.R. Zachek, V.V. Moklyak</i>	643
<b>Determination of Complex Magnetic Permeability of Ferrite-Piezoelectric Composites</b> <i>V.S. Bushkova</i>	648
<b>Impedance Response and Photodielectric Properties of Nanoporous Silica Matrices with Encapsulated Rhodamine-C and Rhodamine-6G</b> <i>T.M. Bishchanyuk, I.I. Grygorchak, F.O. Ivashchyshyn, D.V. Matulka, S.I. Budzulyak, L.S. Yablon</i>	653
<b>Microstructure and Properties of AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub> (x = 0 – 2.0) High-Entropy Alloys</b> <i>M.V. Karpets, O.M. Myslyvchenko, O.S. Makarenko, M.O. Krapivka, V.F. Gorban'</i>	661
<b>Sistem Crieate Hight Vojltag Frequency-Impuls Electric Fields for the Obtaining Stress-Strain Surface</b> <i>A.S. Zavoyco</i>	666
<b>Research of Formation of Enamel Coverings on Aluminium</b> <i>V. Goleus, An. Saley</i>	672
<b>Modern Fiber-Optic Couplers of X-type Based on Multimode Quartz-Quartz Optical Fibers</b> <i>Y.A. Slinchenko</i>	677
<b>Discussion</b>	
<b>The Quantum-Mechanical Addition Rule of Probabilities without Wave Functions</b> <i>M.A. Ruvinskii</i>	681
<b>Natural-Philosophical Interpretation Counteract Entropy in the Living World</b> <i>Yo. Tsymbrykevych, N. Freik</i>	684
<b>Information</b>	
<b>Information for Authors</b>	688

До 110 річчя з дня народження В.Є. Лашкарьова

В.Г. Литовченко

## Мої наукові контакти з В.Є. Лашкарьовим-першовідкривачем р-п переходу

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
e-mail: [lv@isp.kiev.ua](mailto:lv@isp.kiev.ua)



Академік АН УРСР  
В.Є. Лашкарьов

В.Є. Лашкарьов (1903 – 1973 р.р.) – видатний учений України ХХ століття в галузі фізики напівпровідників та їх прикладних проблем. Основні результати отримані в галузі досліджень поверхні методом дифракції повільних електронів, фотоелектричних властивостей об'єму та поверхні напівпровідників, з вивчення в них термоелектричних ефектів. Використовуючи явище термоелектрорушійної сили на точковому контакті метал-напівпровідник (CuO) . відкрив бар'єрну структуру р-п перехід і дав фізично правильне пояснення її унікальних випростуючих властивостей (публікація в Известиях АН СССР ,с.Фіз.5 , № 4-5 , сс. 442-446. 1941 рік). Згодом (1947 р.) саме така структура з двох суміжних точкових контактів-зондів з напівпровідником (Ge) була використана для відкриття транзисторного ефекта (1947 р., Бардин, Бреттен, Шріфер , нагороджені за це Нобелівською премією).

Структури з р-п переходом є до цього часу базовими для електронного приладобудування.

V.E. Lashkarev (1903-1973) – famous scientist of Ukraine in semiconductor physics and application of it. The main achievements were obtained on the first researches of the surface by LEED( low-energy electron diffraction ) , the photoelectric properties of the bulk and surface of semiconductors , study of the semiconductor surface thermoelectric effects. Last , in particular, lead to discovery of the world level result: observation of the p-n junction on base of hetero structure Cu-Cu<sub>2</sub>O-CuO (published . in Izv.Acad. Sci.USSR ,s.5.#4-5, hh.442-446, 1941). Structure with p-n junction till now is the base for electron device industry.

**Ключові слова:** напівпровідники, п-п-перехід, германій, легування.

Стаття постуила до редакції 10.06.2014; прийнята до друку 15.06.2014.



Чл.-кор. НАН України, проф. В.Г. Литовченко

Володимир Григорович Литовченко є відомим вченим в галузі фізики напівпровідників та фізики твердого тіла, лауреат Державних премій України та УРСР в галузі науки і техніки та Премії імені К.Д. Синьєнникова, Кавалер ордена "За заслуги" III ступеня, член-кореспондент НАН України професор.

Народився 24 грудня 1931 року в с. Рожни Київської області. Закінчив з відзнакою радіофізичний факультет Київського державного університету ім. Т.Шевченка (1955), розпочав працювати в Інституті фізики АН УРСР. З часу створення Інституту напівпровідників АН УРСР (1960) працює в цьому Інституті (нині — Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкар'юва НАН України). Пройшов шлях від молодшого наукового співробітника до керівника відділу і відділення фізики поверхні та мікроелектроніки. Кандидат наук (1961), доктор наук (1971), професор (1974), а в 1985 р. — обрано член-кореспондентом НАН України.

В.Г.Литовченку належить ряд фундаментальних фізичних результатів. Ним вперше експериментально виявлено ряд нових ефектів, таких, як поверхнева люмінесценція в напівпровідниках (1974), підсилене планарне розширення нерівноважної двовимірної електронно-діркової плазми (1983), підпорогове стимульоване випромінювання у двовимірних квантоворозмірних гетероструктурах (1996), розщеплення зон у матеріалах з нульовою забороненою зоною при зв'язуванні точкових дефектів та ін.

Останніми роками у дослідженнях В.Г.Литовченка важливе місце займають оптичні та електричні явища в алмазоподібних вуглецевих плівках. Розробка теоретичних фізичних моделей матеріалів на основі вуглецю дозволяє прогнозувати властивості нових перспективних матеріалів, зокрема твердіших за алмаз. Застосування алмазоподібних вуглецевих плівок дає змогу значно підвищити електронну польову емісію з напівпровідникових матеріалів. Цю наукову роботу Володимир Григорович проводить в активному співробітництві із зарубіжними колегами з США, Німеччини та Франції.

Науковий доробок Володимира Григоровича вражає не лише обсягом виконаних досліджень та наукових праць (11 монографій, 18 оглядів та брошур, понад 400 статей у провідних наукових журналах), але насамперед значущістю й глибиною одержаних результатів.

Проте не тільки наукові дослідження і розробки знаходяться у сфері постійного інтересу й уваги В.Г.Литовченка, він проводить також активну просвітницьку діяльність на ниві пропагування величких надбань української історії і культури, працюючи головою осередку товариства "Просвіта" ім. Т.Г.Шевченка.

Володимир Григорович — добрий порадник і наставник фізиків Прикарпаття! Під безпосередньою його опікою функціонує крайове відділення Українського фізичного товариства, він активний член редакційної колегії журналу "Фізика і хімія твердого тіла" що заснований і видається на Прикарпатті, створює високий імідж міжнародним науковим конференціям з фізики і технології тонких плівок і наносистем (МКФТТПН), є постійним їх учасником, опонує кандидатські і докторські дисертації прикарпатців.

## I. Вступ, персональні враження

З академіком Вадимом Євгеновичем Лашкар'ювим, видатним фізиком XX століття, я вперше познайомився в 1953 році, коли він читав спецкурс з фізики та електроніки напівпровідників

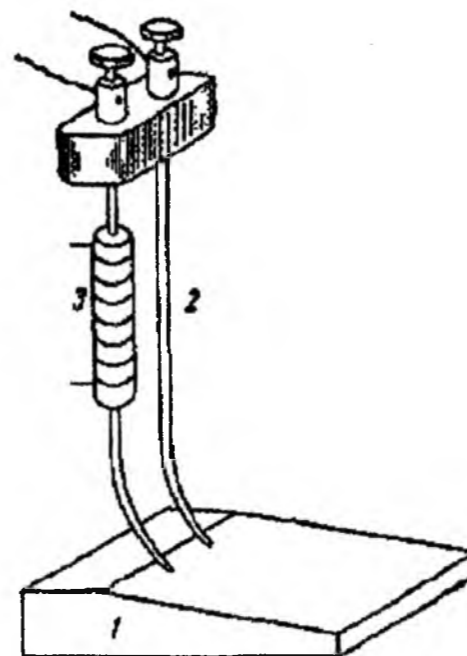


Рис. 1. Експериментальний зразок міднооксидного фотоелементу (1) з термозондом (2) та нагрівником (3) [15].

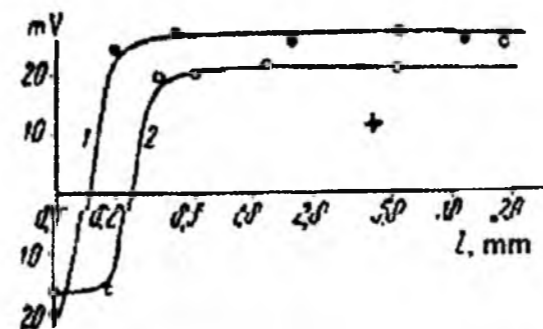


Рис. 2. Зміна величини термо-ЕРС зонда в залежності від відстані на поверхні зразка (1), отриманого після травлення в водному розчині гліцероля; (2) — в розчині  $ZnSO_4$  в гліцерилі [15].

студентам 5-го курсу радіофізичного факультету Київського Університету, куди я був зарахований (у середині 1953-го року), під-час формування цього нового факультету (до цього я навчався на фізичному факультеті). При розподілі студентів за спеціалізаціями мене відібрав у теоретичну групу акад. С.І. Пекар, чим, признаюсь, я був засмучений, бо вже з другого курсу, як волонтер, добровільно відвідував напівпровідникові лабораторії з

вакуумними постами, великими електромагнітами та технологічними пічками в яких молоді викладачі та старші студенти — «випікали» всілякі оксидні напівпровідники — вишневого, яскраво-синього, чорного, зеленого кольорів. Завдяки цьому я був представлений В.Є. Лашкар'юву, який посприяв переведенню мене на його кафедру. Для мене це скінчилось дуже прискіпливою здачею курсу лекцій С.І. Пекаря по квантовій механіці (десь біля 2-х годин), зрештою, з відмінною оцінкою.

В.Є. Лашкар'юв розпочав ретельні дослідження напівпровідників зразу після повернення в м. Київ після заслання (1938 р., тобто, ще до війни). Тоді найбільш розповсюдженими промисловими напівпровідниковими приладами були потужні селенові випростовачі та фоточутливі мідь-оксидні та сірчано-срібні фотоелементи. Механізму випростовування однак не було остаточно встановлено, хоч було ясно, що справа йде про наявність випрямляючого бар'єру, вбудованого, в напівпровідник. Вже тоді В.Є. Лашкар'юв запропонував дослідження бар'єрного шару оригінальним методом термоелектричного зонда рис. 1, 2. Розгорнута стаття В.Є. Лашкар'юва на цю тему з'явилась якраз перед самим початком війни в Известиях АН СССР, ser.Fiz., 5, N4-5, 442-478. (1941), [16]. Йшлося про розробку методу подвійного термозонду (thermo probe), запропонованого автором та застосованого для дослідження бар'єрних шарів міднооксидних ( $CuOx$ ), сірчато-срібних фотоелементів та селенових випростувачів. Ці експерименти дозволили автору довести, що бар'єрний шар існує по обидва боки поверхневого шару напівпровідника, а носії струму в них мають протилежний знак, тобто  $n$  (електрони) або  $p$  (дірки). Запропоновано оригінальний механізм формування бар'єрного шару, а саме, наявність просторово розділених центрів з різним знаком захопленого заряду. Ці висновки демонструвались експериментами за зміною знаку термо-ЕРС при зондуванні останньої термозондом в структурі з клиноподібним по товщині профілем, Також була запропонована зонна модель з вигином зон від об'єму зразка (р-типу) до поверхні (п-типу), рис. 3. Це повністю відповідає сучасним уявленням

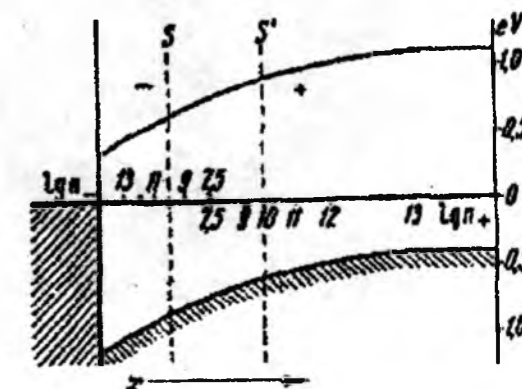


Рис. 3. Енергетична схема фотоелемента (випростувача) [15].

про механізм дії напівпровідникових фотovoltaїчних приладів з р-п переходом. Зауважимо, що саме р-п бар'єрні фотоелементи забезпечують максимальні бар'єри (порівняно, наприклад, з Шотткі контактними). Отже, В.Є. Лашкар'юв принаймні на 10-15 років випередив своїм відкриттям генеральний напрям розвитку напівпровідникової електроніки, як радіоелектроніки, так і фотоелектроніки.

Інший висновок мав принципове значення про явища термоелектрорушійних сил що виникають у напівпровідникових матеріалах. Цей ефект є набагато більшим, ніж в металах (зокрема, в силу слабкої теплопровідності та зміни електропровідності напівпровідників в широких межах). Як видно з рис.2, саме висока координата роздільна здатність (менш 0,05 мм) дозволила В.Є. Лашкар'юву отримати координатну залежність термо-ЕРС та встановити геометричне положення і оцінити товщину р-п-переходу, що повністю узгоджувалось з його теоретичними розрахунками, виконаними на основі співвідношень рівняння Пуассона.

В.Є. Лашкар'юв же, після закінчення навчання в Університеті, зарахував мене, разом з моїм товаришем по курсу Віталієм Стріхою, до престижної новоствореної НВЧ спецлабораторії, спочатку інженером, а через семестр – старшим інженером (підставою було те, що, крім необхідності заповнити вакансії, я отримав червоний диплом відмінника).

Згадую з подякою, як фахово і інформативно проводив В.Є. Лашкар'юв семінари – навчав якісно

реферувати наукові журнали, особисто пропонуючи статті по самим новим досягненням транзисторної фізики та техніки. Студенти захоплено дослухались до його коментарів, порад, навчались високій культурі спілкування, поваги до осіб різного рангу. У цьому я ще більш впевнився, коли працював у згаданій лабораторії Університету – він підтримував йому одному помітне нове і значне, та вмів без образ відкинути незначне, що тільки відволікало.

Отже, моя праця в Університеті проходила у лабораторії НВЧ, керівником якої був В.Є. Лашкар'юв, а замісником – трохи старша від нас (на 2 курси) Наталя Миколаївна Омеляновська інтелігентна та доброзичлива жінка. Згодом довгий час цю унікальну лабораторію очолював Віталій Ілларіонович Стріха, який сформував для неї оригінальний та перспективний напрям – фізика реальних контактів «метал – напівпровідник».

Звичайно, в лабораторії були також і інші високофахові співробітники – інженери І. Самбур, І. Радзівський, Г. Зарубін та ін.

## II. Дослідження з фізики поверхні напівпровідникових НВЧ детекторів, виконані під керівництвом В.Є. Лашкар'юва

Мені доручили ділянку по дослідженню електричних властивостей германієвого та кремнієвого матеріалу, з якого виготовлювались

точкові НВЧ детектори. Моєму тепер уже колезі – Віталію Стрісі – ділянку по вимірюванню та дослідженню параметрів цих діодів, випростувачів для радіолокаторів. Трохи за нас старший Револют Миколаєвич Бондаренко відповідав за технологію. Тобто НВЧ лабораторія працювала на повну потужність вже майже з самого початку її заснування передусім завдяки великому впливу В.Є. Лашкар'юва, одного з найдосвідченіших напівпровідниковців світового масштабу. Близько за півтора року, маючи оптимальні умови для творчої праці, я (у співпраці з співробітниками цієї нової НВЧ лабораторії В.І. Стріхою та, В.М. Добровольським), виконав два цикла робіт: 1) з фізики поверхні в точкових контактах напівпровідників з металічним електродом, тобто, в НВЧ точкових діодах; та 2) з фізики легування «промислових» напівпровідників – германію та кремнію. Це були одні з перших (а деякі й перші) результати з фізики промислово важливих напівпровідників. Зокрема це стосується досліджень реальної поверхні напівпровідників – напрямку фізики твердого тіла, що тільки починався розвиватись.

На рис. 4 подана світлина засідання наукового семінару В.Є. Лашкар'юва на початку 60-х років, в якому я приймав участь як активний учасник. Хочу звернути увагу на велику кількість молодих науковців, яких активно залучав В.Є. Лашкар'юв до обговорень на семінарах, які він проводив.

Як уже відмічалось, дослідження В.Є. Лашкар'юва в галузі напівпровідників (термоелектричних, фотоелектричних, рентгенівських властивостей) розпочались ще в 1939 – 1941 роках в Інституті фізики АН України та Київському державному Університеті. Досліджувались широкозонні напівпровідники, переважно з прямозонною структурою з великим внеском йонного зв'язку (оксидні  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_x$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_3$  та ін.).

Дослідження властивостей поверхні спочатку проводились переважно на плоскому контакті метал-напівпровідник В.Є. Лашкар'ювим разом з досвідченими фізиками В.І. Ляшенком, Г.А. Федорусом, а результати були опубліковані у відомих фізичних журналах – ЖТФ; Изв. АН та ін. (1938-1941 р.р.). Вже тоді В.Є. Лашкар'юв, виконав прекрасний цикл досліджень із конденсаторної фото – ЕРС та по термо-ЕРС точкового контакту. Саме останні дослідження і привели до видатного відкриття В.Є. Лашкар'ювим у 1940-му році - відкриття бар'єрної структури р-п переходу, яка складає основу сучасної напівпровідникової електроніки

На жаль, це глобальне відкриття в зв'язку початком світової війни та з тотальною ізоляцією наших вчених, не стало гідним здобутком людства. Тому ми хоч зараз маємо доносити до міжнародної спільноти велич досягнень української науки, інформуючи про такого рівня досягнення (як приклад – про І. Пулюя, О. Смакулу, М. Боголюбова) у міжнародних журналах (див. цитоване джерело [16],

на конференціях, семінарах і таке ін.

Дослідження В.Є. Лашкар'юва в післявоєнні роки було також пов'язано з прямозонними напівпровідниками, переважно – фоточутливими III-V ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CaTe}$ ,  $\text{InSb}$  та ін.), хоч за його увагою не залишилися матеріали прикладної електроніки – германій та кремній, тобто напівпровідники з валентним зв'язком та з алмазоподібною кристалічною структурою.

Поштовхом до активних досліджень Ge було відкриття в США «поверхневого транзистора» (1947 р.), виготовленого на напівпровідникових структурах з плоскою, хімічно травленою поверхнею з суміжними точковими контактами. Масштабні дослідження більш хімічно стійкого напівпровідника кремнію, дали розробки планарної технології, а також створення польового транзистора на основі  $\text{SiO}_2$ -Si структури. Кремнієві транзистори вперше були запропоновані в 1957 році фірмою BELL. На цей період також припадає розгортання досліджень Ge та Si під керівництвом В.Є. Лашкар'юва в названій НВХ спецлабораторії в Києві.

Нижче наведу декілька знакових результатів, отриманих мною та за моєю участю вказаними співробітниками НВЧ лабораторії під керівництвом В.Є. Лашкар'юва, [1-6]. Це стосується і моїх перших публікацій, де були досліджені властивості поверхні германію та кремнію в точковому контакті, описана повільна зарядка – розрядка поверхневих станів широко вживаного точкового НВЧ діода конструкції: «бронзова голка - хімічно оброблена реальна поверхня германію». Виявлено визначальний вплив поверхневих станів на величину бар'єру та на поверхневі фотоелементи: конденсаторну фото-ЕРС, а також на провідність тонких пластин (так званий ефект поля). Ці дослідження стали базовими при формуванні загальної тематики названої спецлабораторії на всі наступні роки.

## III. Дослідження рекомбінаційних властивостей легованого германію

Наступний етап моїх досліджень та цикл публікацій з авторством В.Є. Лашкар'юва були викладені в центральних академічних фізичних журналах: ЖТФ, 1957, ФТТ, 1959, УФЖ, 1959). Отримано нові результати з легування германію мілкою донорною домішкою групи V антимоніду (Sb), та акцепторною домішкою – берилію (Be), групи II. Було показано, що досліджені добре розчинні домішки вводять мілкі рівні (центри), що в першу чергу зсуває об'ємний рівень Фермі. Причому сурма не вводить додаткових рекомбінаційних центрів, а лише впливає на зростання рекомбінації через зміну заповнення зарядями вже існуючого «власного» центра, ймовірно, пов'язаного з комплексами структурних дефектів, що виникають при рості кристалу. Тоді як інша картина реалізується для берилію, додатково до цього механізму, берилій також вводить нові



Рис. 4. На засіданні наукового семінару в кабінеті В.Є.Лашкар'юва (1960 р.) (зліва направо: В.І. Ляшенко, Г.В. Лашкар'юв, І.М. Дикман, В.Г. Литовченко, М.К. Шейнкман, Г.А. Федорус, К.Д. Глінчук, Н.Б. Лук'янчикова, В.Є. Лашкар'юв).



рекомбінаційні рівні, тому не є бажаною легуючою домішкою.

Перша моя робота, опублікована разом з В.Є. Лашкар'ювим у центральному журналі в 1957 році (ЖТФ, 1957, т. 27, в.11, с.2437), мала назву: «Зависимость времени жизни сторонних носителей тока от концентрации примеси сурьми в германии» (В.Е. Лашкарёв, В.Г. Литовченко, И.М. Омеляновская, Р.Н. Бондаренко и В.И. Стриха). Її значення полягало в тому, що для роботи біполярних напівпровідникових приладів важливу роль відіграє така характеристика матеріалу, як час життя збуджених носіїв струму. Було відомо, що введення домішок до германію (наприклад нікелю, заліза, сурми та деяких інших), різко зменшує величину часу життя, але не була з'ясована природа цих змін. У даній роботі матеріал вперше досліджувався в широкому діапазоні концентрацій Sb методом фото-ерс. Була ідентифікована природа зміни часу життя нерівнова носіїв струму, а саме – зміна заповнення рекомбінаційних рівнів вихідного матеріалу.

У роботах, що були виконані невдовзі під керівництвом В.Є. Лашкар'юва (УФЖ, 1959, т. 4, № 3, с. 372-375. «Властивості германію з домішкою берилію» автори В.Є. Лашкар'юв, Р.М. Бондаренко, В.М. Добровольський, Г.П. Зубрін, В.Г. Литовченко, В.І. Стриха) досліджувався германій, легований елементом другої групи Періодичної таблиці Менделєєва – берилієм, який, як з'ясувалось, дає два рекомбінаційних рівня. Вирощування кристалів германію провадилося методом Чохральського. Одержані монокристали германію мали передбачений розрахунками питомий опір від  $10^{-1}$  до 20 Ом см і провідність р-типу. З'ясувалась також аномально висока розчинність берилію, а саме, максимальна розчинність берилію при температурі затвердіння розплаву досягала  $10^{19}$  см $^{-3}$ .

Детальне дослідження германію, легovanого берилієм, було описано в роботі, опублікованій в новому на той час центральному академічному журналі Фізика Твердого Тіла (ФТТ), 1959, (збірник. ст.№ 2, с. 39-46): «Электрические и рекомбинационные свойства германия с примесью бериллия» В.Е. Лашкарёв, Р.Н. Бондаренко, В.Н. Добровольський, Г.П. Зубрин, В.Г. Литовченко и В.И. Стриха.

#### IV. Наукові контакти з

##### В.Є. Лашкар'ювим після мого переходу до Інституту фізики (1956 – 70 р.р.) та Інституту напівпровідників АН України

Згодом, після мого вступу до аспірантури Інституту фізики Академії наук України (1956 рік), я проводив дослідження поверхні германію та кремнію вже під безпосереднім керівництвом професора Василя Івановича Ляшенка, видатного українського фізика, заступника В.Є. Лашкар'юва по відділу, але

при активному і частому спілкуванні та обговоренні з В.Є. Лашкар'ювим.

Як приклад цього згадується активна участь В.Є. Лашкар'юва у обговоренні дискусійних питань, ініційованих новосибірськими фізиками (очолюваними А.В. Ржановим) про природу поверхневих фотоефектів, про вплив поверхневої області просторового заряду, про прилипання фото носіїв на поверхні напівпровідників, про особливості кінетики фотопровідності та про природу фотовольтаїчних ефектів в умовах сильного впливу поверхні, рекомбінації на ній та про дискретний чи неперервний характер енергетичного спектру поверхневих станів і т. ін. Дискусія (що розпочалась у 1965 році на школі з фізики поверхні (Ужгородський Університет, база Скалка), продовжувалась декілька років, і кінець їй поклав лист В.Є. Лашкар'юва до А.В. Ржанова, теж директора (Новосибірського Інституту напівпровідників) де, після детального з нам обговорення, Вадим Євгенович чітко виклав фізичну суть позиції киян на природу та відмінності поверхневих фотоефектів від об'ємних. Суть відмінності полягала у локалізації поверхневого захопленого заряду та формуванні ізольованих поверхневих бар'єрів, що відсутнє у випадку об'єму. В листі-відповіді В.Є. Лашкар'юв дипломатично написав: ми прийшли до висновку, що наші фізики правильно інтерпретують механізми досліджуваних явищ, а розходження з вами, на нашу думку, носять скоріше термінологічний характер.

На завершення наведу ще декілька фактів мого подальшого спілкування з В.Є. Лашкар'ювим. Згадую схвальний відгук при захисті (1955 рік) дипломної роботи «Дослідження поверхневих властивостей германію методом контактної різниці потенціалів», виконану під керівництвом Василя Івановича Ляшенка (якраз тоді він захистив докторську дисертацію). Захист всіх дипломних робіт В.Є. Лашкар'юв завжди проводив персонально, даючи оцінку перспективам виконаної роботи. Те ж, звичайно, стосувалось і передзахисту кандидатських та докторських дисертацій, які я теж пройшов через загальноінститутський (Інститут напівпровідників) семінар, яким аж до 1973 року керував В.Є. Лашкар'юв. Після захисту кандидатської дисертації (1960 році) В.Є. Лашкар'юв запропонував мені, на громадських засадах, попрацювати Ученим секретарем Наукової Ради АН України з Фізики напівпровідників, головою якої він був. Тоді я пересвідчився, як мужньо В.Є. Лашкар'юв відстоював інтереси українських вчених, добиваючись у Союзній Академії (в спорідненій раді) збільшення лімітів на міжнародні відрядження, валюту, на важливі конференції та ін.

І в наступні роки я також відчував позитивне ставлення до мене з боку В.Є. Лашкар'юва. На підтвердження згадаю такий знаковий, з моєї точки зору, навіть у цілому для Академії наук України, факт. На початку 1962 року, скоро як я отримав звання старшого наукового співробітника, я несподівано отримав листа з США з персональним

запрошенням стати членом Редакційної Ради нового важливого міжнародного журналу, присвяченому цілій галузі – фізичним та хімічним явищам, що відбуваються на поверхні тіл та на границях розділу фаз. Журнал мав називатись: Surface Science. Доречно ще раз згадати, що саме з досліджень поверхні точкових контактів був відкритий вченими США Бардиним, Бреттенном та Шоклі транзисторний ефект (ці автори скоро після цього були нагороджені Нобелівською премією). Саме отримання персонального листа з «ворожої» країни – викликало негайну негативну реакцію та настійну пропозицію відмовитись (привід знайдеться). Реакція солідної наукової спільноти Інституту та Академії теж була рішучою: таку позицію мав зайняти відомий метр, а на вченій раді Інституту напівпровідників, де це питання обговорювалось детально окремо, звучали пропозиції – запропонувати інших вчених (В.Є. Лашкар'юва, В.І. Ляшенка, або навіть когонебудь з Союзної Академії).

Чому ж іноземна пропозиція була такою важливою? Лист – запрошення надійшов від найбільш авторитетного в світі напівпровідникового центру – Лінкольнівської лабораторії, Відділення твердого тіла Массачусетського Технологічного Інституту (керівником якої був широко знаний професор Олександр Смакула), від заступника цього центру відомого вченого Г.К. Гейтоса, про створення при видавництві North Holland Publishing Company нового міжнародного журналу Surface Science, присвяченого актуальній і до теперішнього часу проблемі – фізиці та хімії поверхні та меж між фазами, з вивченням яких пов'язаний «Spectacular progress» фізики та хімії твердого тіла, що заслуговує на висвітлення в спеціальному журналі» міжнародного рівня. Проф. Г. Гейтос згодився очолити наукову редакцію, працювати головним редактором цього журналу та сформувати склад Редакційної комісії. Далі йшлося (в оригіналі): **“I am writing to you and to several other distinguished scientists through the world for comments and service. I would also like to invite you to serve on the Advisory Editorial Board of the journal.** Далі йшов перелік видатних наукових світил, серед них – декілька Лауреатів Нобелівської премії. І далі – I am presently writing to Balkansky (France), W.H. Brattain (USA), S.N. Cabrera (USA), J.I. Carasso (England), J.H. de Boer (Netherlands), H.J. Engel (Germany), H.E. Farnsworth (USA), H.U. Harten (Germany), W.C. Herring (USA), I.S. Kawaji (Japan), A. Many (Israel), N.E. Mott (England), M.J. Sparnai (Netherlands) and Wagner (Germany).

I am looking forward to hearing from You – Sincerely Yours – Herry C. Gates, Assoc. Head of Solid Stat. Division.

Перелічені Гейтосом науковці, всі без винятку, були всесвітньо відомими ученими, і раптом – молодий старший науковий співробітник та ще не із центральної, Союзної Академії – це звичайно викликало серйозний подив та підозри. Посипались поради про рішучу відмову не тільки з 1-го відділу КДБ (адже це – неконтрольована робота на

капіталістів, можливість витоку секретів та ін.), а і від старших колег Вченої Ради. Посипались постійні поради – відмовитись, запропонуйте достойних кандидатів з Союзу або з членів Вченої Ради, солідних у чинах... Тоді і проявились високі гуманітарні якості характеру В.Є. Лашкар'юва – який сам знаходився під негласним наглядом комуністичної влади (він не був членом КПРС). В особистій окремій бесіді після засідання Ради він радить таке: «Запрошення має величезне значення для Академії України та Інституту в цілому, і для вас персонально також. Воно є персональне, не підлягає ніякій заміні, так це прийнято в Світі, а для Вас, впевнений, воно є найбільш знаковим на все Ваше майбутнє наукове життя».

Ці слова стали пророчими: маючи рекомендацію члена такої поважної наукової спільноти, я відкрив \*вікно в Європу\*, тобто, неодноразово запрошувався до Програмних комітетів знакових міжнародних конференцій, до редакцій інших міжнародних журналів та збірників, мав доступ навіть до закритих зарубіжних лабораторій (Японії, ФНР, США, Канади та ін.) і т. ін. Все це сприяло підвищенню наукового рівня результатів, отриманих нашим колективом, та набагато розширило наші наукові зв'язки.

Після цієї події В.Є. Лашкар'юв, спостерігаючи за моїм науковим ростом, якось висловив на Вченій Раді таку думку: «Литовченко В.Г. вміє працювати не тільки з експериментом, а і з олівцем», відгукуючись на мою велику оригінальну статтю із теоретичного та експериментального дослідження фотоефекту поля (цей ефект є базовим у роботі польових транзисторів, найбільш вживаних і дотепер структур інтегральних схем). Ця стаття була опублікована вже в 1-му томі Surface Science [7].

І в подальшому В.Є. Лашкар'юв також спостерігав за моєю науковою діяльністю. Як приклад – наводжу випадок, коли в 1963 році формувався ювілейний (до 60 річчя В.Є. Лашкар'юва) випуск „Українського фізичного журналу, в цей номер, підготовлений за строго обмеженим списком, за персональним запрошенням В.Є. Лашкар'юва, я представив і опублікував велику статтю по поверхневих фотоперетворювачах, що містила велику теоретичну частину.

#### Висновки

Підсумуємо описані вище матеріали з дослідження поверхні та рекомбінації в германії, виконані під безпосереднім керівництвом В.Є. Лашкар'юва:

1. Уперше встановлено важливий вплив поверхневих ефектів (зарядження поверхневих рівнів, наявність проміжного діелектричного шару, зміна потенціального бар'єру) на роботу точкових НВЧ діодів.
2. Отримано оригінальний результат з легування германію мілкою донорною домішкою групи V

- антимонід (Sb). Показано, що ця широко вживана домішка не є рекомбінаційною, а формує мілкі легуючі донори. Рекомбінацію забезпечує інший центр, з глибоким рівнем 0.22 eV, який в основі має структурний дефект, що завжди присутній для прийнятої технології виготовлення германію (метод Чохральського).
3. Вперше досліджено рекомбінацію сильно розчинного в германії акцепторного елементу групи II берилію (Be). Встановлено, що Be є двозарядною домішкою, тому формує 2 рівні: мілкий  $E_v = 0,07$  eV (легуючий) та глибокий  $E_{VR} \sim 0,17$  eV, який є рекомбінаційним.
4. Показана надвисока ефективність легування берилієм завдяки значній його розчинності ( $10^{19}$  см<sup>-3</sup>). Встановлено механізм цього ефекту – малий розмір атомів Be ( $r \sim 1$  Å), завдяки чому він легко вбудовується у вузли ґратки без її істотної деформації.

Фізичні ефекти та об'єкти досліджень, які запропонував В.Є. Лашкар'єв, залишаються актуальними і зараз і повністю відповідають світовому рівню напівпровідникової науки.

- [1] Н.М. Омеляновська, В.Г. Литовченко, В.І. Стріха, Р.М. Бондаренко, Довгочасові інерційні явища на точковому германієвому контакті. Науковий щорічник за 1956 рік, Видавництво Київського університету, 1957.
- [2] В.І. Стріха, Р.М. Бондаренко, Н.М. Омеляновська, В.Г. Литовченко, «Вплив питомого опору і об'ємного часу життя носіїв струму матеріалу на струмову чутливість детекторів сантиметрового діапазону», Вісник Київського Університету № 1, 1958, Серія Фізика та хімія, вип. 1.
- [3] В.Є. Лашкар'єв, В.Г. Литовченко, Н.М. Омеляновська, Р.М. Бондаренко, В.І. Стріха, Залежність часу життя сторонніх носіїв струму від концентрації домішки сурми в германії. Вісник Київського Університету № 1, 1958, Серія Фізика та хімія, вип. 1.
- [4] В.Є. Лашкар'єв, В.Г. Литовченко, Н.М. Омеляновская, Р.Н. Бондаренко, В.И. Стриха, Зависимость времени жизни сторонних носителей тока от концентрации примеси сурьми в германии. ЖТФ, 1957, т. 27, в.11. с. 2437.
- [5] В.Є. Лашкар'єв, Р.М. Бондаренко, В.М. Добровольський, Г.П. Зубрін, В.Г. Литовченко, В.І. Стріха, Властивості германію з домішкою берилію. УФЖ, 1959, т. 4, № 3, с. 372-375.
- [6] В.Є. Лашкар'єв, Р.Н. Бондаренко, В.Н. Добровольский, Г.П. Зубрин, В.Г. Литовченко, В.И. Стриха. Электрические и рекомбинационные свойства германия с примесью бериллия. ФТТ, 1959, сб. статей 2, с. 39-46.
- [7] В.И. Ляшенко и В.Г. Литовченко, Влияние адсорбции молекул на работу выхода и проводимость германия (1. Амплитудные характеристики; 2. Кинетика процесса), 1958, Журнал технической физики, Том XXVIII, в. 3. (Авторы выражают признательность руководителю Отдела академику АН УССР В.Е. Лашкар'єву и К.Б. Толпыго за обсуждение этой работы).
- [8] В.Н. Добровольский, В.Г. Литовченко, К расчёту объёмного времени жизни и скорости поверхностной рекомбинации носителей тока, Киевский государственный университет, ПТЭ, № 6, 1959.
- [9] В.Г. Литовченко, Розрахунок швидкості поверхневої рекомбінації та об'ємного часу життя носіїв струму у випадку несиметричних граничних умов, УФЖ, т. IV, № 3, 1959.
- [10] В.Г. Литовченко. Исследование быстрых поверхностных состояний кремния. ФТТ, 1959. Окремий випуск.
- [11] В.Г. Литовченко и О.В. Снитко, Длинновременные изменения эффекта поля в кремнии, Физика твердого тела. Том II, в. 5. 1960.
- [12] В.Г. Литовченко и О.В. Снитко. Поверхностные свойства кремния. Физика твердого тела. Том II, в. 4. 1960.
- [13] V.G. Litovchenko, The kinetics and amplitude characteristics of the small field effect at semiconductor surfaces during steady state illumination, Institute of Semiconductors, Academy of Sciences of the Ukrainian S.S.R., Kiev, U.S.S.R, Surface Science, 1, 1964, 291 – 317.
- [14] В.Г. Литовченко, В.Г. Попов. Физика поверхности и микроэлектроника. Новое в жизни науки и техники. Знание, Физика, серия 1'90.
- [15] V.E.Lashkaryov, Investigations of a barrier layer by the thermoprobe method, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Fiz.5. No.4-5, hh.442-446 (1941).(angles frangl. In Ukr.J.Phys., 2008, v.53, p.53-56, Special issue).
- [16] V.Litovchenko, M.Strikha, European Phys.News, No.45/1, 2014 "100 Years of Semiconductor Science, The – Ukrainian Contributions".

PACS numbers: 73.22 –f, 73.22. Pr, 73.61. Ey, 81.05. ue

Б.М. Рувінський<sup>1</sup>, М.А. Рувінський<sup>2</sup>

## Термоелектричний ефект у стрічках допованого графену

<sup>1</sup> Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул.Карпатська, 15, м.Івано-Франківськ, 76000, Україна,

<sup>2</sup> Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул.Шевченка, 57, м.Івано-Франківськ, 76000, Україна, [bruvinsky@gmail.com](mailto:bruvinsky@gmail.com)

Проведено теоретичне дослідження термоелектричного ефекту в нанострічках допованого графену для випадків "крісла" (armchair) та "зігзагу" (zigzag) з врахуванням відповідних електронних станів (з щільною і без щільності в енергетичному спектрі). За допомогою кінетичного рівняння Больцмана визначені електропровідність, термоелектричний коефіцієнт та термоерс. Для випадку "крісла" розглянуто пружне розсіяння носіїв струму на екранованому потенціалі зарядженої домішки, а для випадку "зігзагу" визначено вплив електрон-фононної взаємодії. Показано, що наявність щільності в енергетичному спектрі та одновимірний рух в нанострічці призводить до збільшення термоерс порівняно з випадком необмеженого графену.

**Ключові слова:** допований графен, нанострічки типу "крісло" ("armchair") та "зігзаг" ("zigzag"), термоерс.

Стаття постула до редакції 10.06.2014; прийнята до друку 25.08.2014.

### Вступ

Термоелектричний ефект в графені [1,2] може мати важливе значення при проектуванні сучасних елементів наноелектроніки. Вимірювана термоерс графену досягає при кімнатних температурах величини  $k_B/e \sim 100$  мкВК<sup>-1</sup>, де  $k_B$  – стала Больцмана,  $-e < 0$  – заряд електрона. В [2,3] було показано, що можлива наявність щільності в діраківському спектрі електронів (напр., під впливом підкладки) при певному каналі розсіяння квазічастинок (з часом релаксації, сильно залежним від енергії) може привести до появи значного піку термоерс при наближенні хімічного потенціалу до краю щільності. При цьому рух електронів в необмеженому графені залишається двовимірним, а виникнення щільності для одношарового графену ще до кінця не з'ясовано.

Сучасні технології дозволяють отримати також графенові дроти або стрічки [4] – квазіодновимірні системи, в яких може бути відкрита енергетична щільність [5-7]. Схему кристалічної структури листа графену з ідеальними краями типу "крісло" і "зігзаг" показано на рис. 1. Атоми карбону, ковалентно зв'язані в графені, утворюють гексагональну двовимірну ґратку з двома базисними атомами А і В в елементарній комірі. Основні вектори ґраток Браве  $\mathbf{a} = a_0(1,0)$  і  $\mathbf{b} = a_0(1/2, \sqrt{3}/2)$ , найближча

відстань між атомами А і В дорівнює  $a_0/\sqrt{3}$ , де  $a_0 \approx 2.46$  Å – стала ґратки графену. В моделі сильного зв'язку з врахуванням тільки найближчих сусідів гамільтоніан містить в зоні Бриллюєна дві нееквівалентні точки Дірака  $\mathbf{K} = 2\pi/a_0(1/3, 1/\sqrt{3})$  і  $\mathbf{K}' = 2\pi/a_0(-1/3, 1/\sqrt{3})$ . В [6,7] для ідеальних стрічок типу "крісло" і "зігзаг" (рис. 1) було враховано певні крайові умови та визначено енергетичний спектр і хвильові функції електронних станів.

В даній роботі згадана модель використовується для дослідження термоелектричного ефекту в графенових нанострічках (nanoribbons).

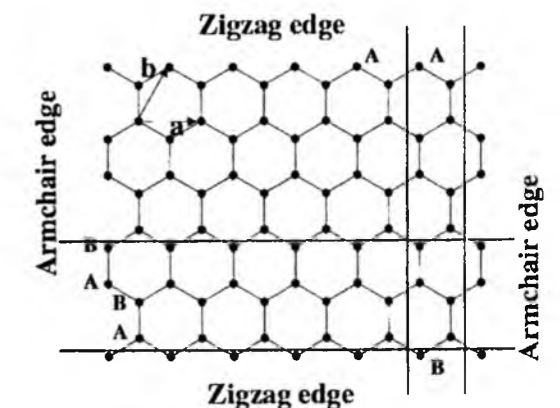


Рис. 1



## I. Графенові стрічки типу "крісло"

Електронні стани графенових нанострічок сильно залежать від їх розміру та геометрії. Для нанострічок типу "крісло" [6,7] з шириною  $W$  (в напрямку осі  $x$ ) і довжиною  $L_y \gg W$  (в напрямку осі  $y$ ) граничні умови пов'язані з обертанням в нуль хвильової функції для крайових атомів  $A$  і  $B$  обох підграток при  $x=0$  і  $x=W+a_0/2$ , що призводить до змішування двох діраківських долин. Наслідком цього є те, що нанострічки лише при деяких критичних значеннях ширин  $W=(3M+1)a_0$  ( $M$  – ціле число) можуть бути металічними, а в багатьох інших випадках при  $W \neq (3M+1)a_0$  стрічки стають напівпровідниками або ізоляторами, оскільки виникає істотна енергетична щілина  $\Delta_n \neq 0$ . При цьому рух носіїв струму вздовж довжини стрічки (осі  $y$ ) пов'язаний з їхнім поперечним рухом (вздовж осі  $x$ ) лише через відносні фази  $\theta_n$  хвильових функцій [7]:

$$|k_y, n, s\rangle = \frac{e^{ik_y y}}{2\sqrt{W+a_0/2} \cdot \sqrt{L_y}} \begin{pmatrix} e^{-i\theta_n} \cdot e^{ik_n x} \\ s \cdot e^{ik_n x} \\ -e^{-i\theta_n} \cdot e^{-ik_n x} \\ s \cdot e^{-ik_n x} \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\frac{1}{\tau_{n,s}(k_y)} = N_1 \frac{2\pi}{h} \sum_{k'_y} |\langle k'_y, n, s | U | k_y, n, s \rangle|^2 \left(1 - \frac{k'_y}{k_y}\right) \cdot \delta[\varepsilon_{n,s}(k_y) - \varepsilon_{n,s}(k'_y)], \quad (6)$$

$N_1$  – повне число домішок у зразку.  
Точний вираз для матричного елемента

$$\frac{1}{2L_y} \cdot [1 + e^{i(\theta'_n - \theta_n)}] \cdot \frac{e^2 Z \pi}{\chi} [K_0(\bar{W}\gamma) L_{-1}(\bar{W}\gamma) + L_0(\bar{W}\gamma) K_1(\bar{W}\gamma)], \quad (7)$$

де  $\bar{W} = W + a_0/2$ ,  $\gamma = [\alpha^2 + q^2]^{1/2}$ ,  $q = k_y - k'_y$ ,  $K_\nu(\xi)$  – функція Макдональда,  $L_\mu(\xi)$  – функція Струве [10,11]. При пружному розсіянні  $k'_y = -k_y$ ,

$$\frac{1}{\tau_{n,s}(\varepsilon)} = 2 \frac{N_1}{L_y} \left(\frac{e^2 Z \pi}{\chi}\right)^2 \frac{\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta_n^2}}{h^2 u |\varepsilon|} |K_0(\bar{W}\gamma_\varepsilon) L_{-1}(\bar{W}\gamma_\varepsilon) + L_0(\bar{W}\gamma_\varepsilon) K_1(\bar{W}\gamma_\varepsilon)|^2, \quad (8)$$

$$\gamma_\varepsilon = \left[\alpha^2 + \frac{4(\varepsilon^2 - \Delta_n^2)}{(hu)^2}\right]^{1/2}, \quad \varepsilon = \sqrt{\Delta_n^2 + u^2 p_y^2}. \quad (9)$$

В умовах застосування борнівського наближення  $\bar{W}\gamma_\varepsilon \gg 1$ , використовуючи асимптотику

з енергіями

$$\varepsilon_{n,s}(k_y) = su\hbar\sqrt{k_n^2 + k_y^2}, \quad (2)$$

$$k_n = \frac{2\pi n}{2W+a_0} + \frac{2\pi}{3a_0}, \quad (3)$$

тут  $s = \pm 1$ ,  $u$  – швидкість Фермі для графену,  $\theta_n = \arctg(k_n/k_y)$ ,  $W \neq (3M+1)a_0$ . Енергетична щілина

$$\Delta_n = u\hbar |k_n| \neq 0. \quad (4)$$

Для допованого зразка графенової стрічки скористаємось далі кінетичним рівнянням Больцмана, яке справедливе, якщо рівень хімічного потенціалу  $\mu$  знаходиться поодаль від точок Дірака [1,8,9]. Врахуємо пружне розсіяння носіїв струму на екранованому потенціалі зарядженої домішки з енергією взаємодії

$$U(r) = \frac{e^2 Z}{\chi} \cdot \frac{e^{-\alpha r}}{r}, \quad (5)$$

де  $Z$  – заряд домішок,  $\chi$  – діелектрична проникність стрічки графену,  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ ,  $\alpha > 0$  – константа екранування. Обернений час релаксації носіїв вздовж довжини стрічки у борнівському наближенні

$\langle k'_y, n, s | U | k_y, n, s \rangle$  виявляється рівним

$\theta'_n = -\theta_n$  і  $q = 2k_y$ . Згідно (2), (4), (6) і (7) отримаємо

спецфункцій в (8), одержимо

$$\tau_n(\varepsilon) \approx \frac{1}{2\tilde{n}_1} \left(\frac{\chi}{e^2 Z \pi}\right)^2 \frac{h^2 u |\varepsilon|}{\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta_n^2}} \bar{W} \gamma_\varepsilon^2, \quad (10)$$

де  $\tilde{n}_1 = N_1/L_y \bar{W}$  – концентрація домішок в графеновій стрічці.

$$\frac{g_s e^2 E}{2\pi\hbar} \int_{BZ} v_y^2 \tau_n(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (f_{ov} - f_{oc}) dp_y + \frac{g_s e}{2\pi\hbar} \nabla_y T \cdot \int_{BZ} v_y^2 \tau_n(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial T} (f_{ov} - f_{oc}) dp_y, \quad (11)$$

$v_y = \partial \varepsilon / \partial p_y$ ,  $g_s = 2$  – спінове виродження (яке залишається після зняття долинного виродження),  $f_{oc} = (\exp[(\varepsilon - \mu)/T] + 1)^{-1}$  і  $f_{ov} = (\exp[(-\varepsilon + \mu)/T] + 1)^{-1}$  – функції розподілу Фермі-Дірака для електронів у зоні провідності і валентній зоні,  $T$  – температура в енергетичних одиницях,  $p_y = \hbar k_y$ . Враховуючи в (11) вираз для часу релаксації (10), знаходимо електропровідність  $\sigma_{yy}$  і термоелектричний коефіцієнт  $\beta_{yy}$ :

$$\sigma_{yy} = \frac{g_s e^2 u}{4\pi\hbar v_0} \bar{W} \cdot \frac{1}{T} [J_a(\mu, T) + J_a(-\mu, T)], \quad (12)$$

$$\beta_{yy} = \frac{g_s e u}{4\pi\hbar v_0} \bar{W} \cdot \frac{1}{T^2} [I_a(\mu, T) - I_a(-\mu, T)], \quad (13)$$

де  $v_0 = \frac{2\tilde{n}_1}{u} \left(\frac{e^2 Z \pi}{\hbar \chi \alpha}\right)^2$ ,  $\varepsilon_0 = \hbar u \alpha / 2$ . (14)

$$J_a(\mu, T) = \int_{\Delta_n}^{\infty} \left[1 + \frac{(\varepsilon^2 - \Delta_n^2)}{\varepsilon_0^2}\right] \frac{d\varepsilon}{\text{ch}^2(\varepsilon - \mu)}, \quad (15)$$

$$I_a(\mu, T) = \int_{\Delta_n}^{\infty} \left[1 + \frac{(\varepsilon^2 - \Delta_n^2)}{\varepsilon_0^2}\right] \frac{(\varepsilon - \mu)}{\text{ch}^2(\varepsilon - \mu)} d\varepsilon. \quad (16)$$

Залежність типу (3) енергетичної щілини  $\Delta_n$  від ширини ідеальної нанострічки  $W$ , з'ясована в [6,7], експериментально спостерігалася в роботі [5], причому при  $W \gg a_0$   $\Delta_n \rightarrow \text{const}$ . При цьому, згідно (12), при фіксованій концентрації домішок  $\tilde{n}_1$  і сталої екранування  $\alpha$ , має місце лінійна залежність кондактансу  $G_{yy} = \sigma_{yy}/L$  від ефективної ширини стрічки  $\bar{W}$ , що також підтверджено в [5], з тією тільки різницею, що для реальної нанострічки під  $\bar{W}$  слід розуміти лише "активну" частину ширини  $W - W_0$ , де "неактивна" транспортна частина  $W_0$  зумовлена впливом структурного безладу.

Термоерс  $S_{yy}$  знаходимо за формулою [8]

$$S_{yy} = -\frac{\beta_{yy}}{\sigma_{yy}}, \quad (17)$$

з (12) і (13) маємо (при  $\Delta_n \neq 0$ ) в одиницях  $(k_B/e)$ :

Для одномірного електричного струму вздовж довжини стрічки, зумовленого лінійним відгуком за постійним електричним полем  $E_y = E$  і градієнтом температури  $\nabla_y T$  в наближенні часу релаксації маємо суму двох доданків

$$\frac{S_{yy}}{(k_B/e)} = -\frac{1}{T} \frac{[I_a(\mu, T) - I_a(-\mu, T)]}{[J_a(\mu, T) + J_a(-\mu, T)]}. \quad (18)$$

На рис. 2 наведено залежності (18) для різних значень хімічного потенціалу  $\mu$  і щілини  $\Delta_n$  при температурі  $T = 5$  К. Максимуми  $|S_{yy}|$  зростають із збільшенням  $\Delta_n$ . Завдяки квазіодномірному характеру руху  $\max |S_{yy}|$  стає більшим, ніж у випадку двовимірного руху носіїв в необмеженому графені [2] (напр., вдвічі при  $T = 5$  К і  $\Delta = 50$  К). При  $\Delta_n \neq 0$  знак  $S_{yy}$  є оберненим до знаку  $\mu$ .

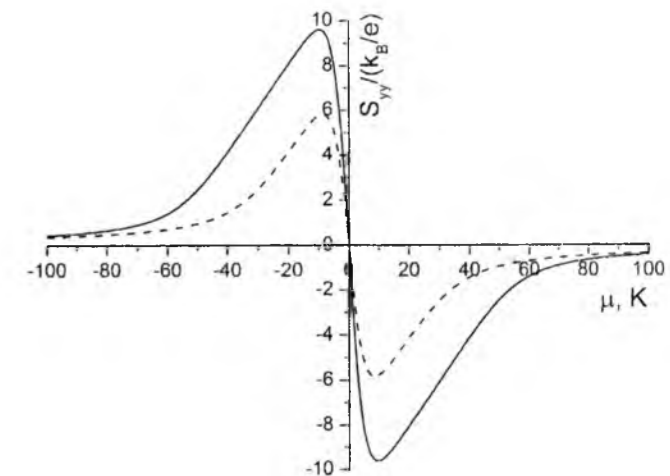


Рис. 2 – Залежність (18):  $T = 5$  К,  $\varepsilon_0 = 5$  К; суцільна лінія –  $\Delta_n = 50$  К, пунктирна –  $\Delta_n = 30$  К.

При  $W = (3M+1)a_0$  і  $n = -2M+1$  енергетична щілина  $\Delta_n = 0$  [7], і стрічка стає металічною. В цьому випадку для  $|\mu| \gg T$  електропровідність

$$\sigma_{yy} = \frac{g_s e^2 u}{\pi\hbar v_0} \bar{W} \left(1 + \frac{\mu^2}{\varepsilon_0^2}\right), \quad (19)$$

При визначенні термоелектричного коефіцієнта  $\beta_{yy}$  в (13) і (16) використовується розклад

$$\left(1 + \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_0^2}\right)_\mu \approx \left(1 + \frac{\mu^2}{\varepsilon_0^2}\right) + (\varepsilon - \mu) \frac{d}{d\mu} \left(1 + \frac{\mu^2}{\varepsilon_0^2}\right).$$

Тоді

$$\beta_{yy} = \frac{2\pi g_s e u}{3\hbar v_0} \tilde{W} \frac{\mu T}{\epsilon_0^2}, \quad (20)$$

і термоерс, згідно (17), виявляється рівною

$$S_{yy} = -\frac{2\pi^2 \mu T}{3e \epsilon_0^2 (1 + \mu^2 / \epsilon_0^2)}. \quad (21)$$

При  $\mu^2 / \epsilon_0^2 \gg 1$

$$S_{yy} = -\frac{2\pi^2 T}{3e \mu}, \quad (22)$$

де  $|S_{yy}|$  є вдвічі більшим за термоерс у звичайних металах [2] і співпадає з результатом [1] для кулонівського розсіяння у необмеженому двовимірному графені.

## II. Графенові стрічки типу "зігзаг"

Граничні умови для нанострічок типу "зігзаг" [7] пов'язані з обертанням в нуль хвильової функції для атомів А однієї підгратки при  $x = 0$  і для атомів В другої підгратки при  $x = W$ . При цьому не відбувається змішування в хвильовій функції двох діраківських долин  $\mathbf{K}$  і  $\mathbf{K}'$ , і кратність виродження електронних станів дорівнює  $g_s g_v = 4$ . Розглянемо для долини  $\mathbf{K}$  стани з енергією виду (2) і хвильовою функцією

$$|k_y, n, s\rangle = \frac{e^{ik_y y}}{C} \begin{pmatrix} -s \sin k_n x \\ i \sin(W - x) k_n \end{pmatrix}, \quad (23)$$

де стала нормування

$$C = \sqrt{L_y \left( W - \frac{k_y}{\tilde{\epsilon}^2} \right)}, \quad \tilde{\epsilon}^2 = k_n^2 + k_y^2, \quad W > k_y / \tilde{\epsilon}^2. \quad (24)$$

Дозволені значення  $k_n$ , що відповідають поперечному руху вздовж ширини  $W$  стрічки (в напрямку осі  $x$ ), сильно залежать від значень  $k_y$  для поздовжнього руху:

$$k_n = k_y \operatorname{tg}(W k_n). \quad (25)$$

Дійсні розв'язки (25) для  $k_n$  існують лише в інтервалі  $0 < k_y < 1/W$ . Біля долини  $\mathbf{K}'$  станам з

$k_y$  відповідають стани з  $-k_y$ . При пружному розсіянні на заряджених домішках перехід  $k_y \rightarrow -k_y$  відповідає для спектра типу "зігзаг" міждолинним переходам  $\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{K}'$ , які ми тут не розглядаємо.

Обмежимося при певних умовах впливом електрон-фононої взаємодії. Дисперсія фононів у необмеженому графені розглядалась в [12,13]. В роботі авторів [14] розраховано дисперсійні криві обмежених акустичних фононів гібридних мод в континуальній моделі ефективної прямолінійної смужки графену при  $L_y \gg W$ . Гамільтоніан деформаційної електрон-фононої взаємодії має вигляд

$$\hat{H}_{int} = \sum_f E_a A_f \frac{\omega_f^2}{c_d^2 k_{if}} \cos(k_{if} x) [\hat{b}_f e^{if(y-c_f t)} + \text{h.c.}], \quad (26)$$

де  $E_a$  – константа деформаційного потенціалу;  $\hat{b}_f$  і  $\hat{b}_f^\dagger$  – оператори знищення і народження акустичного фонона,  $\omega_f = c_f f$ ,  $f \equiv f_y$ ,

$$k_{if} = f \cdot \sqrt{(c_f / c_d)^2 - 1}, \quad A_f = \sqrt{2\hbar / m \omega_f B_f}$$

– амплітуда відповідної моди з швидкістю  $c_f$ ;  $c_d$  і  $c_s$  – швидкості поздовжнього і поперечного звуку в необмеженому графені;  $m$  – маса графенової стрічки; вираз  $B_f$  визначається формулами (П1)-(П3) роботи [15] при переході до двовимірного випадку наближення ширинних мод.

Для станів (2), (23)-(25) в межах долини  $\mathbf{K}$  повинно бути

$$0 < k_y \pm f_y < 1/W, \quad (27)$$

де верхній знак відповідає поглинанню, а нижній – випромінюванню фонона з хвильовим вектором  $f_y$ . Розглянемо область квазіпружного розсіяння [16,17], коли нехтуючи енергією фонона  $\hbar \omega_f$  порівняно з енергією електрона  $\epsilon_n(k_y)$ , можна ввести час релаксації електронних станів:

$$\frac{1}{\tau_n(k_y)} = -\sum_{f_y} W_n^+(k_y, f_y) \frac{f_y}{k_y} + \sum_{f_y} W_n^-(k_y, f_y) \frac{f_y}{k_y}, \quad (28)$$

де перша сума в правій частині враховує поглинання, а друга – випромінювання фононів.

$$W_n^\pm(k_y, f_y) \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle k_y \pm f_y, N_{f_y}' | \hat{H}_{int} | k_y, N_{f_y} \rangle \right|^2 \cdot \delta[\epsilon_n(k_y \pm f_y) - \epsilon_n(k_y)], \quad (29)$$

$N_{f_y}' = N_{f_y} \mp 1$  – число фононів в кінцевому стані.

Імовірність квантових переходів за одиницю часу

Враховуючи складний зв'язок (25)  $k_n$  з  $k_y$ , використовуємо апроксимацію

$$[k_n^\pm(k_y, f_y)]^2 \approx [k_n^\pm(k_y)]^2 \pm f_y \cdot \frac{d[k_n^\pm(k_y)]^2}{dk_y} \beta(k_y) = [k_n(k_y)]^2 \pm f_y \cdot \frac{d[k_n(k_y)]^2}{dk_y} \beta(k_y), \quad (31)$$

$k_n^\pm(k_y, 0) \equiv k_n(k_n)$ ,  $\beta(k_y)$  – безрозмірна величина.

З (25) знаходимо

$$\frac{dk_n^2}{dk_y} = -2 \frac{k_n^2}{\epsilon^2} \left( W - \frac{k_y}{\tilde{\epsilon}^2} \right)^{-1}. \quad (32)$$

Матричний елемент в (29) для достатньо малих ширин стрічки  $W$  визначаємо при  $W |f_y| \ll 1$ , покладаючи в (26)  $k_{if} x \ll 1$ . Внаслідок (27) і (31) в межах квазіпружного розсіяння маємо ще додаткову умову для справедливості отриманих нижче результатів для часу релаксації:

$$k_y < \left| \frac{dk_n^2}{dk_y} \beta(k_y) \right| < 2k_y, \quad \beta(k_y) = \eta W k_y, \quad (33)$$

де  $(1/2) < \eta < (2/3)$ . Тоді

$$\frac{1}{\tau_n(k_y)} = \frac{2E_a^2 A_f^2}{\eta^2 \hbar^2 u W} \left( \frac{\omega_f^2}{c_d^2 k_{if}} \right)^2 (2\bar{N}_f + 1) \frac{\tilde{\epsilon}}{k_y^3}, \quad (34)$$

$$\text{тут } f \equiv 2k_y - \left| \frac{dk_n^2}{dk_y} \eta W k_y \right| > 0.$$

$$\epsilon_n(k_y \pm f_y) = \hbar u \left\{ (k_y \pm f_y)^2 + [k_n^\pm(k_y, f_y)]^2 \right\}^{1/2}, \quad (30a)$$

$$\epsilon_n(k_y) = \hbar u \left\{ k_y^2 + [k_n^\pm(k_y)]^2 \right\}^{1/2}. \quad (30b)$$

При  $T \gg \hbar \omega_f$   $\bar{N}_f \approx T / \hbar \omega_f$  і

$$\tau_n(\epsilon) = \frac{m \eta^2 W}{8u E_a^2 T} \epsilon^2 \zeta^3 Q_f, \quad (35)$$

де

$$Q_f = c_f^2 B_f \frac{[(c_f / c_d)^2 - 1]}{(c_f / c_d)^4}, \quad \zeta = \cos k_n W. \quad (36)$$

$B_f = 4[\delta_d^{-1} + 2(1 - \delta_s + \delta_d) / (1 - \delta_d)^2]$ ,  
 $\delta_{s,d} = (c_f / c_{s,d})^2 - 1$ ,  $c_d = 2.12 \cdot 10^6$  см/с і  
 $c_s = 1.28 \cdot 10^6$  см/с – швидкості поздовжнього і поперечного звуку в необмеженому графені [12];  
 $(c_s / c_d)^2 = (1 - 2\sigma) / 2(1 - \sigma) \approx 0.36$ ,  $\sigma = 0.22$  – коефіцієнт Пуассона. Використовуючи формули (11) з врахуванням додаткового долинного виродження і специфіки закону дисперсії (24), (25) для носіїв у стрічці типу "зігзаг", отримуємо вирази для електропровідності  $\sigma_{yy}$  і термоелектричного коефіцієнта  $\beta_{yy}$ :

$$\sigma_{yy} = \frac{g_s g_v e^2 \eta^2 m}{16\pi \hbar E_a^2 T^2} W [J_z(\mu, T) + J_z(-\mu, T)], \quad (37)$$

$$\beta_{yy} = \frac{g_s g_v e \eta m}{16\pi \hbar E_a^2 T^3} W [I_z(\mu, T) - I_z(-\mu, T)], \quad (38)$$

де

$$J_z(\mu, T) = \int_{\Lambda} \frac{\epsilon^2 \zeta^3 (1 - \tilde{\epsilon} W \zeta)}{(\zeta - \tilde{\epsilon} W)} Q_f \frac{d\epsilon}{ch^2 (\epsilon - \mu)}, \quad (39)$$

$I_z(\mu, T)$  відрізняється від  $J_z(\mu, T)$  додатковим множником  $(\epsilon - \mu)$  у підінтегральному виразі (39);  $\Delta$  – мінімальне значення енергії  $\epsilon = u \hbar k_n / \sin k_n W$ ,  $\Delta = u \hbar / W \neq 0$  при  $k_n \rightarrow 0$ . З (37)-(39) випливає формула (18), в якій треба провести заміну  $J_a(\mu, T) \rightarrow J_z(\mu, T)$  і  $I_a(\mu, T) \rightarrow I_z(\mu, T)$ . Для найнижчої ширинної моди акустичних фононів [14] можна наближено нехтувати дисперсією

швидкостей, тобто в (36) вважати  $Q_f \approx Q = \text{const}$ , а також внаслідок найбільшого внеску в підінтегральний множник в (39) області  $k_n \rightarrow 0$ , покласти  $\zeta = \cos k_n W \approx 1$ . Тоді для випадку  $|\mu| \gg T$ ,  $\Delta$  звичайним шляхом, як і в розділі I, можна знайти електропровідність  $\sigma_{yy}$ , термоелектричний коефіцієнт  $\beta_{yy}$  і термоерс  $S_{yy}$ :

$$\sigma_{yy} = \frac{g_s g_v e^2}{4\pi\hbar} W \frac{mQ\eta^2}{E_g^2 T} \mu^2, \quad (40)$$

$$\beta_{yy} = \frac{\pi g_s g_v e m}{6\hbar E_g^2} W Q \eta^2 \mu, \quad (41)$$

$$S_{yy} = -\frac{2\pi^2 T}{3e \mu}. \quad (42)$$

Зауважимо, що (42) співпадає з формулою (22), отриманою для окремого випадку стрічки типу "крісло", а також з кулонівським випадком необмеженого графену [1].

На рис. 3 наведено залежності термоерс типу (18) для зігзагоподібної стрічки для різних значень хімічного потенціалу  $\mu$  і щільності  $\Delta$  при температурі  $T = 5$  К.

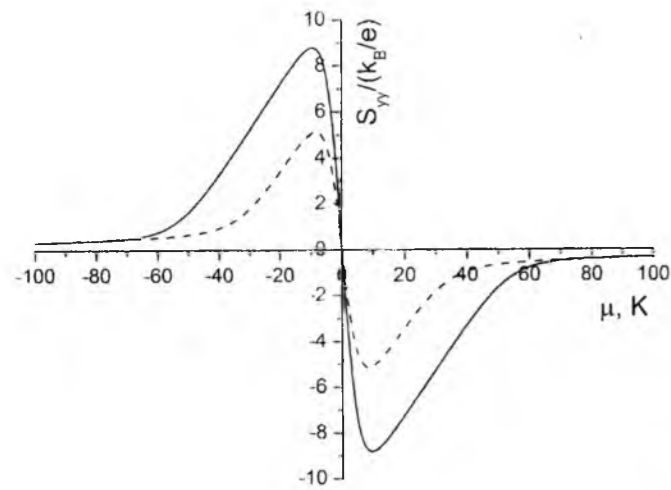


Рис. 3 Залежність типу (18) для "зігзагу":  $T = 5$  К, суцільна лінія –  $\Delta_n = 50$  К, пунктирна –  $\Delta_n = 30$  К

За абсолютною величиною термоерс для випадку "зігзагу" виявляється дещо меншою ніж для випадку "крісла". Це пов'язано із складним характером енергетичного спектра носіїв струму та іншим механізмом розсіяння, що створюють більш жорсткі умови для реалізації термоелектричного ефекту.

### Висновки

Методом кінетичного рівняння Больцмана визначені електропровідність, термоелектричний коефіцієнт і термоерс для випадків обмеженого графену з крайовими умовами типу "крісло" і "зігзаг". Показана залежність термоелектричного ефекту від механізмів розсіяння носіїв струму на екранованому потенціалі заряджених домішок і деформаційному потенціалі електрон-фононної взаємодії.

*Рувінський Б.М.* – д.ф.-м.н., доцент кафедри загальної та прикладної фізики  
*Рувінський М.А.* – д.ф.-м.н., професор кафедри фізики і хімії твердого тіла

B.M. Ruvinskii<sup>1</sup>, M.A. Ruvinskii<sup>2</sup>

### Thermoelectric Effect in Nanoribbons of Doped Graphene

<sup>1</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,  
 15, Carpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.  
<sup>2</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine  
 bruvinsky@gmail.com

The theoretical study of the thermoelectric effect in nanoribbons of doped graphene had been fulfilled for the cases of armchair and zigzag with the relevant electronic states (with a gap and no gap in the energy spectrum). The electrical conduction, thermoelectric coefficient and thermopower were defined by the Boltzman kinetic equation. For the case of armchair the elastic scattering of charge carriers on the screened potential of a charged impurity was considered. For the case of zigzag the effect of electron-phonon interaction was determined. It is shown that the existence of a gap in the energy spectrum and the one-dimensional motion in the nanoribbons lead to increasing of the thermoelectric power in comparison with the case of an unlimited graphene.

- [1] N.M. Peres, J.M.B. Lopes dos Santos and T. Stauber, Phys.Rev. B 76(7), 073412-1-4 (2007).
- [2] S.G. Sharapov, A.A. Varlamov, Phys.Rev.B86, 035430 (2012).
- [3] A.A. Варламов, А.В. Кавокин, И.А. Лукьянчук, С.Г.Шарапов, УФН. 182(1), 1229-1-5 (2012).
- [4] П.Б. Сорокин, Л.А. Чернопоздонский, УФН 183(2), 113 (2013).
- [5] Melinda Y. Han, Barbaros Ozyilmaz, Yuanbo Zhang, and Philip Kim, Phys.Rev.Lett., 98, 206805-1-4 (2007).
- [6] L. Brey and H.A. Fertig, Rev., B73, 235411-1-5 (2006).
- [7] L. Brey and H.A. Fertig, Phys.Rev. B75, 125434-1-6 (2007).
- [8] А.А.Абрикосов. Основы теории металлов (Наука, М. 1987).
- [9] Maxim Trushin and John Schliemann, Phys.Rev.Lett., 99, 216602-1-4 (2007).
- [10] Г. Бейтмен, А. Эрлей. Высшие трансцендентные функции (Наука, М. 1966).
- [11] И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений (ГИФМЛ. М. 1962).
- [12] L. Wirtz and A. Rubio, arXiv:cond.-mat. 0404637, 1, 1 (2004).
- [13] L.A. Falkovsky, ЖЭТФ 132, 2(8), 446 (2007).
- [14] М.А. Рувінський, Б.М. Рувінський, Фізика і хімія твердого тіла, 9(2), 309 (2008).
- [15] М.А. Рувінський, Б.М. Рувінський. ФТТ, 49(11), 2076 (2007).
- [16] В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках (Наука, М. 1984).
- [17] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М., 616с. (1978).

УДК 538.95:537.226.4

ISSN 1729-4428

Р.М. Біланич, А.А. Когутич, Р.М. Євич, С.І. Перечинський  
**Квазіпружне розсіювання світла і перенесення тепла в кристалах Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>**

Ужгородський національний університет, Науково-дослідний інститут фізики і хімії твердого тіла, вул. Волощина, 54, м. Ужгород, Закарпатська область, 88000, e-mail: bilanychrostik@yandex.ru

За допомогою аналізу центрального піку в спектрах мандельштам-бріллоенівського розсіювання (МБР) світла досліджено квазіпружне релєйське розсіювання у кристалах Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Виявлено розходження емпіричних і розрахованих (в термінах термодинамічної теорії) даних для півширини спектральних ліній при низьких температурах, пов'язане з кросовером від гідродинамічного режиму до режиму без зіткнень. Для розглядуваних об'єктів експериментально отримано температурні залежності часу релаксації, середньої групової швидкості та довжини вільного пробігу короткохвильових фононів, що переносять тепло.

**Ключові слова:** квазіпружне розсіювання, параметр Грюнайзена, час релаксації, довжина вільного пробігу.

Стаття постуила до редакції 12.07.2013; прийнята до друку 15.06.2014.

**Вступ**

Кристали Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> і тверді розчини на їх основі цікаві з точки зору експериментальних досліджень завдяки можливості їхнього широкого практичного застосування в піро- і п'єзоелектричних перетворювачах, теплових і акустичних приймачах, адже мають хорошу піроелектричну добротність і п'єзоелектричну чутливість, а також виступають як перспективні інструменти динамічної голографії. Так як ці об'єкти можуть бути застосовані в акустооптиці, то важливим питанням є дослідження в них релєйського розсіювання, перенесення тепла і оцінка ангармонічності сил, що діють між їх атомами і молекулами. Тому в даній статті ми розглядаємо центральний пік (незміщену компоненту) в спектрах мандельштам-бріллоенівського розсіювання (МБР), який може бути представлений як суперпозиція квазіпружної і пружної компоненти, оцінюємо параметр Грюнайзена як міру ангармонізму коливаний ґратки, а також аналізуємо основні характеристики переносу тепла в кристалах Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

**I. Дослідження квазіпружного розсіювання світла**

Основними механізмами квазіпружного розсіювання світла є флуктуації ентропії, флуктуації густини фононів, сильно затухаючі м'які моди, домішки, дефекти і ін. Так як в реальних кристалах

до появи центрального піку можуть одночасно призводити декілька з цих механізмів, виявити який з них вносить основний вклад є досить важкою задачею. В даному параграфі спробуємо проаналізувати незміщену релєйську компоненту і пояснити температурну залежність її півширини  $\Gamma_R$ .

Півширину релєйського розсіювання отримано розкладом на спектральні контури незміщеної компоненти в спектрах МБР, один з яких, для прикладу, представлений на рис. 1. Квазіпружна релєйська компонента описується формою Лоренца і представлена на рис. 2 штрих пунктирною лінією. Пружна компонента (пунктирна лінія) описується гаусівською кривою – це апаратна функція (див. рис. 2). Спектри релєйського і МБР отримувались за допомогою методики, описаної в [1]. Півширина апаратної функції для інтерферометра, що використовувався при дослідженнях, становить 0,067 см<sup>-1</sup>.

Півширину спектральної лінії квазіпружного релєйського розсіювання також можна розрахувати з термодинамічної теорії [2], яка передбачає незміщену компоненту лоренцевої форми:

$$\Gamma_R = D_{th} q^2, \quad (1)$$

де  $q$  – хвильовий вектор фононів,  $D_{th}$  – коефіцієнт температуропровідності. Виходячи з означення  $D_{th}$ , можна записати

$$\Gamma_R = \frac{\chi}{\rho C_V} q^2. \quad (2)$$

Тут  $C_V$  – теплоємність,  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності,  $\rho$  – густина. Всі ці величини і їх температурні залежності є для кристалів Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> визначеними [3-6], тому ми розрахували півширини спектральних ліній квазіпружного розсіювання для напрямків  $q \parallel [010]$  та  $q \parallel [001]$ , і, побудувавши їх температурну залежність, порівняли їх з даними, отриманими з досліджень МБР світла в цих кристалах (рис. 3). Також для розглядуваних кристалів ми оцінили поведінку температуропровідності при зміні температури (рис. 4). З розрахованих залежностей видно, що при зменшенні температури спектральна півширина квазіпружного розсіювання збільшується.

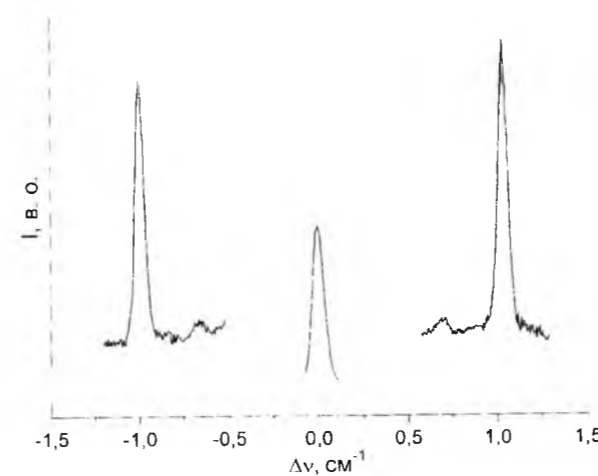


Рис. 1. Спектр МБР кристалу Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, отриманий в 180° геометрії розсіювання світла при температурі 292.4 К для поширення акустичної хвилі в напрямку  $q \parallel Z(X X)-Z$ .

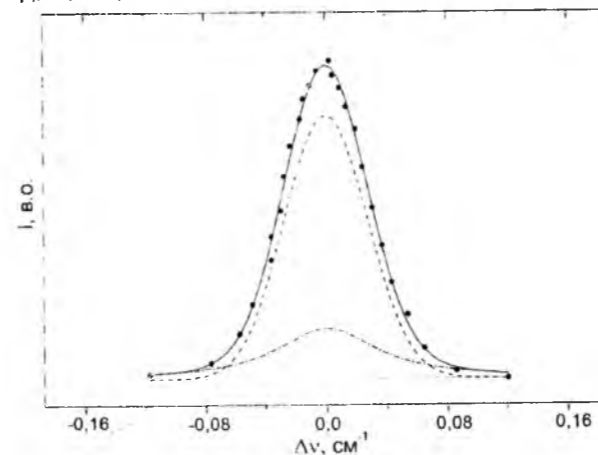


Рис. 2. Розклад центрального піку розсіювання світла на спектральні лінії в кристалі Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> при 156 К для поширення акустичної хвилі в напрямку  $q \parallel Z(X X)-Z$ . Пружна компонента (функція роздільної здатності пристрою, яка має форму гаусівської кривої) позначена пунктирною лінією. Лоренціан (квазіпружна релєйська компонента) позначений штрих пунктирною лінією. Суцільна лінія – загальна апроксимаційна крива.

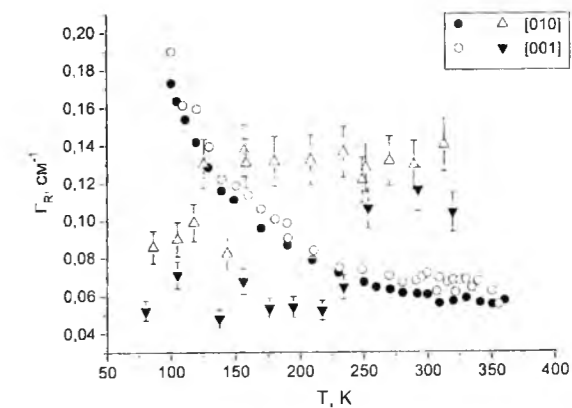


Рис. 3. Оцінка температурної залежності півширини квазіпружного розсіювання для  $q \parallel [010]$  (○ – розраховано згідно формули (2), Δ – з експерименту) і  $q \parallel [001]$  (● – розраховано згідно формули (2), ▼ – з експерименту) в кристалі Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

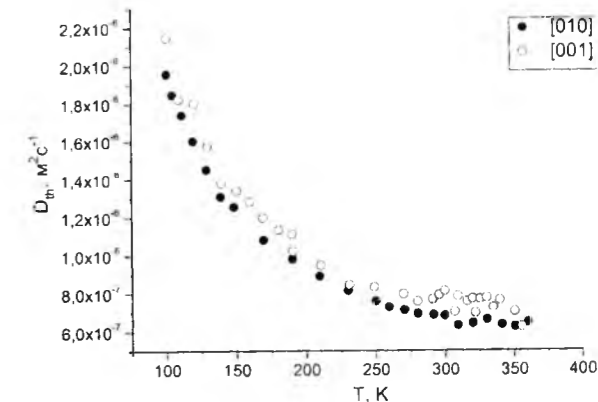


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнта температуропровідності для Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

Експеримент показує зменшення відповідної півширини при низьких температурах. Очевидно, таке розходження пов'язане з кросовером від гідродинамічного режиму до режиму без зіткнень [2]. Відхилення отриманих нами залежностей від розрахованих при більш високих температурах можна пояснити флуктуаційним вкладом. Також потрібно відмітити, що для обох розглядуваних напрямків є наявна деяка різниця між експериментально отриманими величинами  $\Gamma_R$  вище 200 К, яка виникає за рахунок сильної анізотропії досліджуваних кристалів.

**II. Параметр Грюнайзена і характеристики перенесення тепла**

Параметр Грюнайзена є однією з важливих характеристик динаміки кристалічної ґратки. Він відображає особливості і характер розподілу фононного спектру, входить у рівняння стану і є мірою ангармонічності сил, які діють в кристалі.

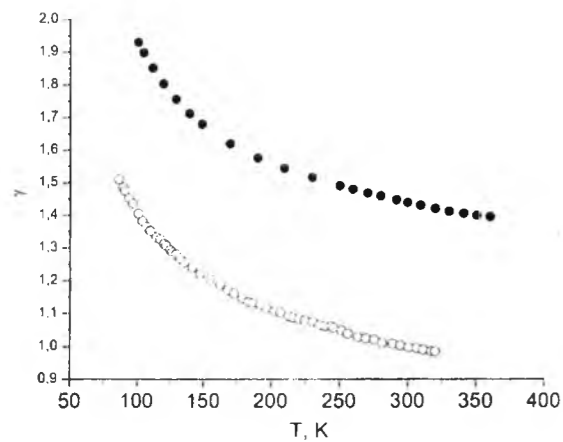


Рис. 5. Температурна залежність термодинамічних параметрів Грюнайзена для кристалів Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (●) та Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (○).

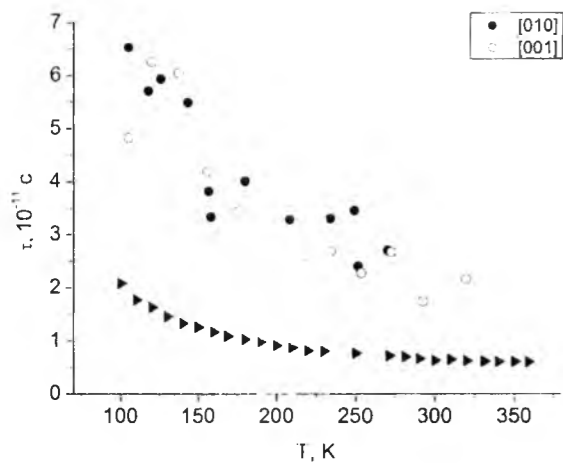


Рис. 6. Час релаксації (середній час вільного пробігу) теплонесучих фонових Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. ► – розраховано в роботі [5].

Величину параметра Грюнайзена ми розрахували згідно термодинамічного співвідношення [7]:

$$\gamma = \frac{\beta B_s V}{C_V} \quad (3)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт об'ємного теплового розширення,  $V$  – молярний об'єм,  $B_s$  – адіабатичний модуль об'ємного стиснення. Відповідні характеристики для сполуки Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> також добре відомі [3-6]. Розрахунки показують монотонне зменшення величини термодинамічного параметра Грюнайзена з ростом температури. При цьому він залишається додатним у всьому інтервалі температур. Також для порівняння ми розрахували термодинамічний параметр Грюнайзена для кристалів Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>. Його температурна поведінка виявилась абсолютно подібною до залежності  $\gamma(T)$  для Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (див. рис. 5). Зростання параметра Грюнайзена із пониженням температури може вказувати на посилення ангармонізму міжатомних зв'язків в досліджуваних об'єктах.

Розглядаючи теорію Ахієзера для взаємодії акустичних фонових з теплонесучими фононами [8] і

$$\text{враховуючи, що } \Gamma_R = \frac{1}{3} \frac{\bar{v}}{\bar{v}_{Br}} q^2 = \frac{1}{3} \left( \frac{\bar{v}}{v_{Br}} \right) \omega_{Br}^2 \tau.$$

можна отримати вирази для розрахунку часу життя  $\tau$ , середньої групової швидкості  $\bar{v}$  та середньої довжини вільного пробігу  $\bar{l}$  останніх:

$$\tau = \frac{3\pi\mu v^2 \Gamma_{Br}}{C_V \gamma^2 \omega_{Br}^2 T} \quad (4)$$

$$\bar{v}^2 = \frac{3v_{Br}^2 \Gamma_R}{\omega_{Br}^2 \tau} = \frac{C_V \gamma^2 \Gamma_R T}{\pi \mu \Gamma_{Br}} \quad (5)$$

$$\bar{l} = \bar{v} \tau \quad (6)$$

Раніше в роботах [3, 4] на основі співставлення даних про температурну залежність теплоємності  $C_p$  і швидкості ультразвуку було показано, що для розглядуваних кристалів при температурі близькій до 300 К,  $\bar{l}$  становить біля 10 Å. У роботі [9] автор припускає, що така мала величина середньої довжини вільного пробігу при високих температурах зумовлена відносно малою груповою швидкістю теплонесучих короткохвильових акустичних фонових. У роботі [10] в широкому температурному інтервалі детально висвітлено особливості перенесення тепла в кристалах Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>(Se<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>)<sub>6</sub>. Щодо Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, то є відповідні дані в роботі [5]. Однак автором представлена температурна залежність довжини вільного пробігу лише при високих температурах, при чому середня груповою швидкістю теплонесучих фонових отримана з використанням результатів розрахунків у моделі жорстких іонів. В даній роботі ми представляємо і обговорюємо особливості перенесення тепла для Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> від порівняно високих ( $\approx 320$  К) і до низьких температур (100 К). Важливим є те, що отримані експериментально із спектрів розсіювання Релея і МБР температурні залежності величин  $\tau$ ,  $\bar{l}$  і  $\bar{v}$  з використанням співвідношень (4)-(6), можна безпосередньо порівняти з відповідними даними роботи [5].

Часи релаксації теплонесучих фонових для кристалу Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, розраховані з допомогою виразу (4) для двох кристалографічних напрямків [010] і [001], приблизно рівні 10<sup>-12</sup> с, і при нагріванні зменшуються (рис. 6). Порівнюючи цей результат з даними роботи [5], бачимо подібну температурну залежність. Причиною того, що отримані нами часи життя теплонесучих фонових є по величині трохи більші за відповідні часи в [5], може бути завищене при розрахунках автором відповідної праці значення середньої групової швидкості теплонесучих фонових, адже у значній області хвильових векторів спостерігається складна залежність  $\omega(q)$  [11].

Температурні залежності середніх значень групових швидкостей і довжин вільного пробігу теплонесучих акустичних фонових у напрямках  $q \parallel [010]$  і  $q \parallel [001]$ , розрахованих з допомогою (5) і (6), представлені на рис. 7 і рис. 8, відповідно.

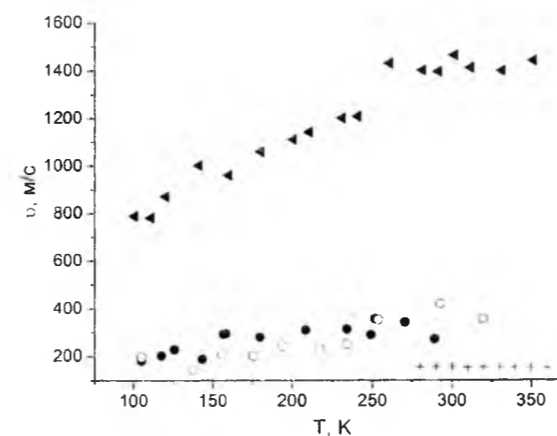


Рис. 7. Середня груповою швидкістю теплонесучих короткохвильових фонових кристалу Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> для напрямків [010] (●) і [001] (○). Для порівняння приведені дані для Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (+) і Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (◄), розраховані в [5].

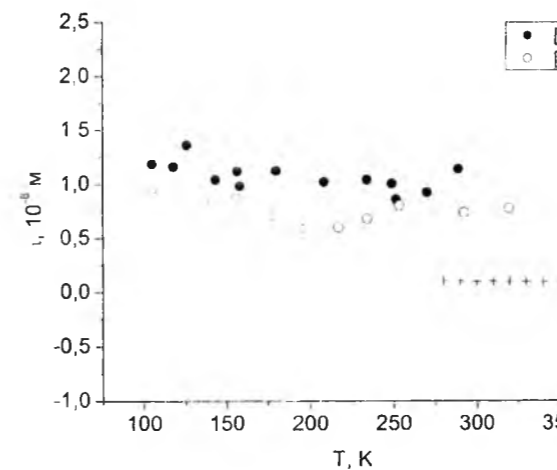


Рис. 8. Довжини вільного пробігу теплонесучих фонових Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Для порівняння приведені дані для Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (+), розраховані в [5].

Розраховані в [5] залежності  $\bar{v}(T)$  і  $\bar{l}(T)$  для порівняння також приведені на цих рисунках символами +. Також на рис. 7 для наочності ми відобразили залежність  $\bar{v}(T)$  кристалів Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> [5]. При охолодженні середні значення групових

швидкостей зменшується як для Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, так і у випадку Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>. Причому величини  $\bar{v}$  в кристалі Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> у кілька разів більші ніж у Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> при відповідних температурах. Довжина вільного пробігу короткохвильових фонових із ростом температури зменшується, тобто є наявною «класична» поведінка для залежності  $\bar{l}(T)$ , як і для більшості твердих тіл [12]. Причому зменшення величини  $\bar{l}$  з  $T$  відбувається повільно, що більш характерно для склоподібних речовин.

## Висновки

Експериментально одержані дані по релєвському розсіюванню світла в кристалах Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> показують зменшення спектральної півширини квазіпружного розсіювання при низьких температурах. Розраховані відповідно до термодинамічної теорії півширини навпаки збільшуються з пониженням температури. Таке розходження пов'язане з кросовером від гідродинамічного режиму до режиму без зігнень. Розходження розрахованих величин  $\Gamma_R$  з експериментом при високих температурах пояснюється флуктуаційними вкладками. З розрахунків отримано термодинамічний параметр порядку для досліджуваних кристалів, який з ростом температури монотонно зменшується і залишається додатним у всьому інтервалі температур.

Виходячи з теорії Ахієзера і враховуючи експериментальні дані по релєвському і манделштам-бріллюєнівському розсіюванню, розраховано часи релаксації, середні значення групових швидкостей і довжин вільного пробігу теплонесучих фонових досліджуваних кристалів. Отримані результати узгоджуються з наявними в літературі і дають більш поглиблену інформацію про перенесення тепла в кристалах Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

**Біланіч Р.М.** - молодший науковий співробітник;  
**Євич Р.М.** - кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник;  
**Когутич А.А.** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;  
**Перечинський С.І.** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] А.А. Когутич, Р.М. Євич, Р.М. Біланич, С.І. Перечинський, Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика 22, 25 (2008).
- [2] A. Koreeda, T. Nagano, S. Ohno, S. Saikan, Phys. Rev. B, 73(2), 024303-1 (2006).
- [3] І.М. Ризак. Динамика решетки и термодинамические свойства сегнетоэлектрических кристаллов (Pb<sub>y</sub>Sn<sub>1-y</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>(Se<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>)<sub>6</sub>: Дис. ... канд. фіз.- мат. наук: 01.04.10 (Ужгород: УжГУ, 1992).
- [4] [V.M. Rizak, K. Al-Shoufi, I.M. Rizak, A.A. Bokotey, Yu. M. Vysochanskii, V. Yu. Slivka, Ferroelectrics 192(1), 167 (1997).
- [5] О.О. Бокотей. Явища перенесення і динаміки ґратки при фазових переходах в сегнетоелектриках-напівпровідниках типу Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: Дис. ... канд. фіз.- мат. наук: 01.04.10 (Ужгород: УжДУ, 1996).
- [6] О.Г. Сливка Баричні ефекти та полікритичні явища сегнетоактивних напівпровідників групи Λ<sub>2</sub><sup>IV</sup>B<sub>2</sub><sup>V</sup>C<sub>6</sub><sup>VI</sup> із неспівмірними фазами, (автореф. док. дис., Гражда, Львів, 2003).
- [7] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid state physics (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).



- [8] A.I. Akhiezer. On the sound absorption in solids, J. Phys. USSR 1, 277 (1939).  
 [9] К. Аль-Шуфи, Теплопроводность сегнетополупроводников  $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2(\text{Se})_6$ : Дис. ... канд. физ.- мат. наук: 01.04.10 (Ужгород: УжГУ, 1996).  
 [10] А.А. Когутич. Непружне розсіювання світла та акустичні властивості сегнетоелектричних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ : Дис. ... канд. фіз.- мат. наук: 01.04.10 (Ужгород: УжНУ, 2010).  
 [11] S. W.H. Eijt, R. Currat, J. E. Lorenzo, P. Saint-Grégoire, B. Hennion and Yu. M. Vysochanskii, Eur. Phys. J. B. 5, 169 (1998).  
 [12] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов, Дефекты в кристаллах и теплопроводность (Наука, Ленинград, 1972).

R.M. Bilanych, A.A. Kohutych, R.M. Yevych, S.I. Perechinskii

**Quasielastic Light Scattering and Heat Transfer in  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  Crystals**

By analyzing of the central peak on Brillouin light scattering spectra, quasielastic scattering light of  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals was investigated. It was found the differences between empirical and calculated (in terms of thermodynamic theory) data for the half-width of the spectral lines at low temperatures, which is associated with a crossover from the hydrodynamic regime to the regime without collisions. For objects under consideration, the temperature dependence of the relaxation time, the average group velocity and the mean free path of short-phonons that carry heat were experimentally obtained.

**Key words:** quasielastic scattering, Grüneisen parameter, relaxation time, mean free path.

УДК 546.81'682'47'48'18'22'23

ISSN 1729-4428

О.М. Матківський<sup>1</sup>, І.В. Горічок<sup>1,2</sup>, Д.М. Фреїк<sup>1,2,3</sup>, Г.Я. Гургула<sup>3</sup>**Фізико-хімічні властивості і механізми легування вісмутом станум телуриду**<sup>1</sup>Кафедра фізики і хімії твердого тіла,<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут,<sup>3</sup>Навчально-дослідний центр напівпровідникового матеріалознавства Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76025 Україна, e-mail: freik@pu.if.ua

Представлено аналіз особливостей діаграм рівноваги та області гомогенності сполуки  $\text{SnTe}$ , характеру дефектної підсистеми кристалічної структури, фізико-хімічних властивостей як чистого, так і легуваного вісмутом станум телуриду. На основі проведених експериментальних досліджень концентраційних залежностей сталої ґратки та термоелектричних параметрів  $\text{SnTe:Bi}$  визначено можливі механізми взаємодії легуючої домішки із матрицею: заміщення металом халькогену, а також збільшення величини області гомогенності із утворенням вакансій у катіонній підґратці.

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

Стаття постуїла до редакції 22.03.2014; прийнята до друку 14.06.2014.

**Вступ**

Станум телурид відноситься до вузькощілинних напівпровідників, що широко використовуються в інфрачервоній оптоелектроніці і термоелектричних перетворювачах енергії [1-3].

Станум телурид кристалізується у структурі  $\text{NaCl}$ , є фазою змінного складу із широкою односторонньою областю гомогенності, зміщеною на бік надлишку телуру [4]. Зазначені особливості фазового стану зумовлюють високу концентрацію власних точкових дефектів і, відповідно, носіїв заряду р-типу ( $10^{20}$ - $10^{21}$  см<sup>-3</sup>) [5]. Дослідження концентраційних залежностей властивостей в межах області гомогенності сполуки, а також легування, є важливою проблемою, яка потребує вивчення як поведінки точкових дефектів, так і механізмів їх утворення і взаємодії.

Крім того, зауважимо, що оптимізація параметрів  $\text{SnTe}$  пов'язана з необхідністю зниження концентрацій носіїв струму шляхом впливу на дефектну підсистему. Цього можна досягти через легування різними домішками, важливими серед яких є елементи 5-ої групи Періодичної таблиці, зокрема,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ . При цьому досягається зростання коефіцієнта термо-ЕРС, питомої електропровідності і суттєве зменшення коефіцієнта теплопровідності за рахунок зростання розсіювання на фонах [1].

Не дивлячись на значну кількість публікацій з досліджуваної тематики, на сьогодні не існує єдиної

думки щодо природи власних точкових дефектів, їх зарядового стану як у самому  $\text{SnTe}$  [1, 6-8], так і механізмів його легування [1]. Іде, у значній мірі гальмує перспективу отримання матеріалу із наперед заданими властивостями. У зв'язку з цим у роботі проведено вивчення механізмів дефектоутворення у кристалах  $\text{SnTe}$  при його легуванні вісмутом.

**І. Фізико-хімічні властивості**

У бінарній системі  $\text{Sn-Te}$  існує тільки одна хімічна сполука  $\text{SnTe}$ , область гомогенності якої цілком зміщена відносно стехіометричного складу на бік надлишку телуру (рис. 1) [2], а максимальна протяжність спостерігається при (800-900)K від 50,0 до 50,85 ат.%.  $\text{Te}$ . При температурах нижче за (800-900)K: область гомогенності звужується, наближаючись до складу 50,4 ат.% [2]. При кімнатній температурі і нормальному тиску станум телурид кристалізується в гранецентрованій кубічній структурі типу  $\text{NaCl}$  (просторова група  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ ) з параметром ґратки, який змінюється в межах області гомогенності згідно співвідношення [1]:

$$a=6,326-0,029(x-50), \quad (1)$$

де  $a$  - параметр елементарної комірки в Å,  $x$  - ат.%  $\text{Te}$ .

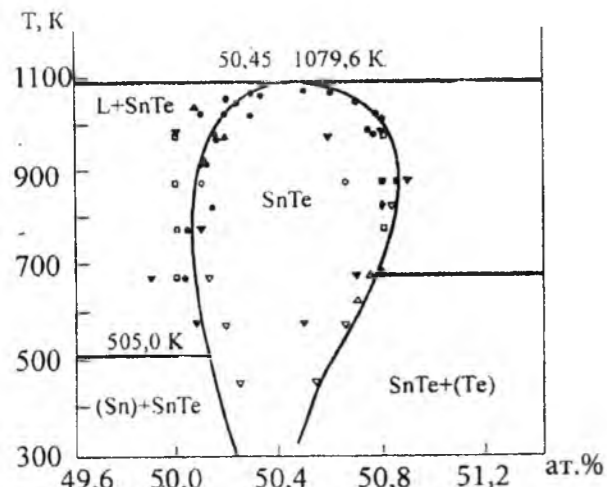


Рис. 1. Область гомогенності SnTe за даними різних авторів. Точки – експеримент, лінії – розрахунок [5].

На концентраційних залежностях ряду параметрів стануму телуриду в області гомогенності сполуки (рис. 2) [9] мають місце характерні їх зміни із особливими точками: максимум коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$ , мінімум ширини рентгенівських ліній  $\beta$ , перегин на кривій мікротвердості  $H_1$ , максимальне відхилення від правила Вегарда на кривій  $a$ , а також сповільнення швидкості падіння  $R_x$  після 50,4 ат.% Te.

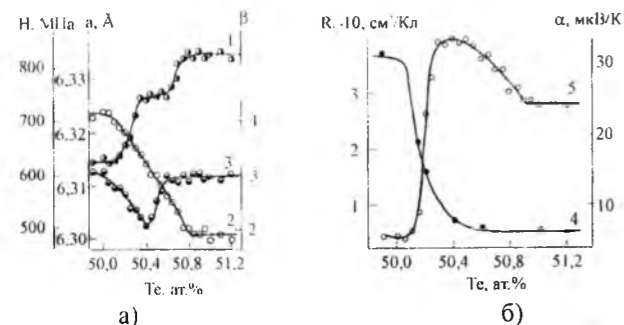


Рис. 2. Залежності мікротвердості ( $H_1$ ), параметра елементарної комірки ( $a$  - 2), ширини рентгенівських ліній ( $\beta$  - 3), константи Холла ( $R_x$  - 4) і коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$  - 5) від вмісту Te у сполуці SnTe [9].

Відзначені особливості пов'язують із різною концентрацією вакансій стануму  $V_{Sn}$  та різним характером їх розподілу по гратці в області сплавів (50-50,4) ат.% Te і (50,6-50,85) ат.% Te, а також з мінімальними мікронапругами кристала і найменшою ліквідаційною неоднорідністю при складі 50,4 ат.% Te [6-8]. Встановлено [6], що при лінійному зростанні концентрації дірок із збільшенням вмісту телуру в області гомогенності сполуки SnTe (рис.3,б-крива 1) має місце немонотонне зменшення рентгенівської і пікнометричної густини (рис. 3,а - криві 1,2). Концентрація вакансій при цьому зростає (рис. 3, а - крива 3). На кривій залежності кількості носіїв, що припадають на одну вакансію ( $z = \frac{p_H}{N_V}$ ) (рис. 3, б - крива 2) чітко виділяються дві

концентраційні області: до і після 50,4 ат.% Te із переважанням двозарядних  $V_{Sn}^{2-}$  (рис. 3, б - крива 3) і чотиризарядних  $V_{Sn}^{4-}$  (рис. 3, б - крива 4) вакансій стануму відповідно [6-8]. Щодо хімічного зв'язку, то сполука SnTe відноситься до напівпровідників зі змішаним йонно-ковалентним зв'язком із переважанням йонної складової. Про це, зокрема, свідчить близьке значення суми йонних радіусів Sn і Te (3,33 Å) із вимірюваним експериментально параметром елементарної комірки (3,15 Å) [1].

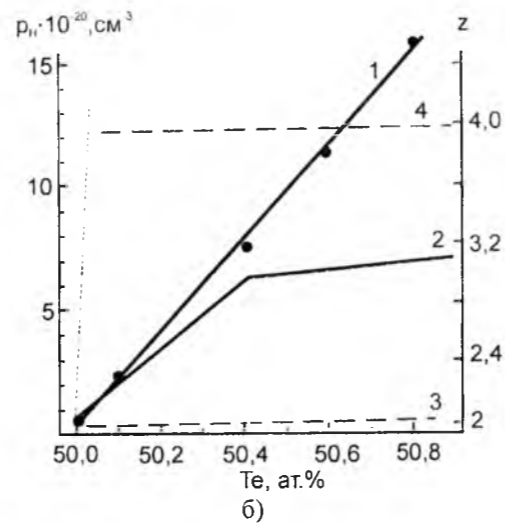
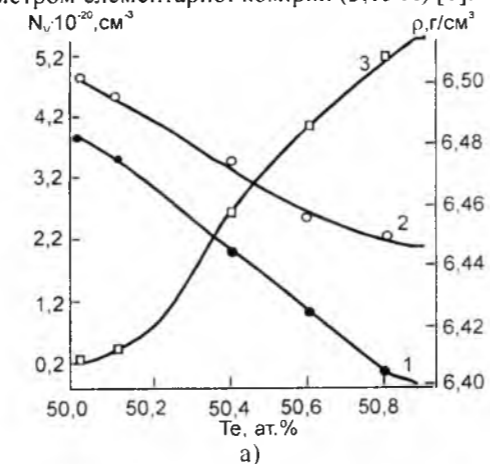


Рис. 3. Залежності: (а) - пікнометричної ( $\rho_p$  - 1), рентгенівської ( $\rho_p$  - 2) густин та концентрації вакансій ( $N_V$  - 3); (б) - концентрації носіїв струму ( $p_H$  - 1), кількості носіїв струму на одну одну вакансію ( $z$  - 2) отриманих на основі експериментальних вимірювань та припущенні домінування двозарядних ( $V_{Sn}^{2-}$  - 3) та чотиризарядних ( $V_{Sn}^{4-}$  - 4) вакансій стануму SnTe відповідно [6].

Вплив домішки вісму на властивості SnTe було розглянуто раніше у роботі [10]. Так, зокрема, авторами показано, що при легуванні до 0,4 ат.% Bi має місце зростання параметра гратки ( $a$ ) і рухливості носіїв ( $\mu$ ) при спаданні їх концентрації ( $p_H$ ), питомої електропровідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$ ), граткової теплопровідності ( $\chi_p$ ) і мікротвердості ( $H$ ) (рис. 4). Зміна характеру відзначених параметрів в

області (0,4-0,6) ат.% Bi, на думку дослідників, свідчить або про межу області гомогенності, або про початок процесів комплексоутворення [10]. У роботі [6-8] стверджується, що до вмісту 1,5 ат.% Bi має місце механізм заміщення домішкою катіонних вузлів кристалічної гратки SnTe, а при (1,5-2) ат.% Bi процеси комплексоутворення  $(Bi^{3+}-V_{Sn}^{2-})^+$  та виділення фази  $Bi_2Te_3$  при вмісті Bi більше 2 ат.%. Від себе зауважимо, що неоднозначність висновків може бути пов'язана із впливом як технологічних факторів синтезу, так і неоднаковими температурними режимами гомогенізаційного відпалу.

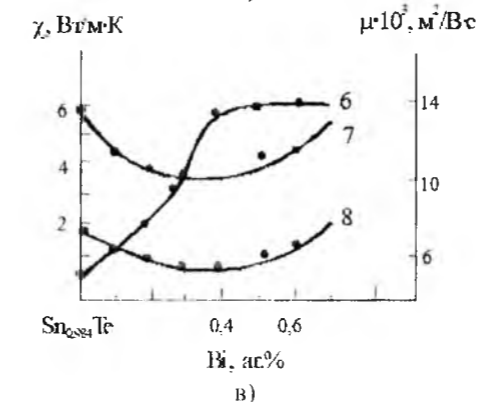
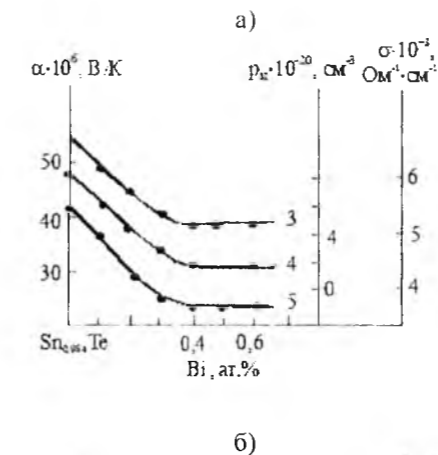
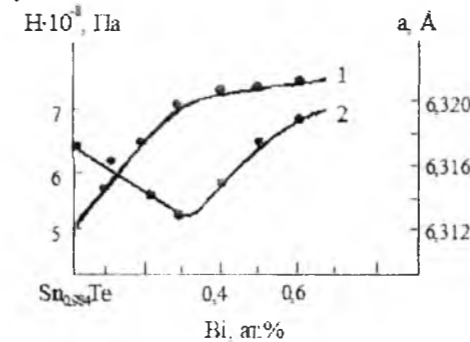


Рис. 4. Залежності: (а) - параметра елементарної комірки ( $a$  - 1), мікротвердості ( $H$  - 2); (б) - питомої електропровідності ( $\sigma$  - 3), концентрації носіїв струму ( $p$  - 4), коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$  - 5), (в) - рухливості носіїв ( $\mu$  - 6), загальної ( $\chi$  - 7) та граткової ( $\chi_p$  - 8) теплопровідності стануму телуриду від вмісту вісму [10].

## II. Методика експерименту.

Синтез станум телуриду, бездомішкового та легуваного вісмутом в кількості 1; 1,5; 2 ат.%, проводили методом сплавлення чистих компонентів високого класу чистоти взятих у відповідних співвідношеннях у кварцових ампулах вакуумованих до тиску  $2 \cdot 10^{-4}$  Па. 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 термо-ЕРС  $\alpha$  і питому електропровідність  $\sigma$  визначали за стандартною методикою. Зразок розміщували між двома мідними стержнями поміщеними у піч, яка його нагріває до заданої температури. Градієнт температури на зразку ( $\approx 10^\circ C$ ) 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 при пропусканні через нього постійного струму. При цьому, одна з віток кожної термопари використовувалась як струмопровід.

Для рентгенівських досліджень об'ємні зразки розтирали в агатовій ступці. Отриманий порошок наносився рівномірним шаром на спеціальну аморфну плівку для експериментів на проходження за допомогою аморфного клею та фіксувався іншою плівкою у спеціальному кюветі.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробних фірма «STOE & Cie GmbH», Німеччина) з лінійними позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінґса, методом проходження ( $CuK\alpha_1$  - випромінювання; увігнутий Ge - монохроматор (111) типу Іоганна;  $2\theta/\omega$  - сканування, інтервал кутів  $10.000 \leq 2\theta \leq 125.185$ ) з кроком 0.01520; крок детектора 0.48020, час сканування в кроці 100-230 с, температура при зйомці  $T=(297,6 \pm 0,3)K$ ,  $U=40$  кВ,  $I=35$ мА. Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначено шляхом розрахунку логарифмічного відношення інтенсивності первинного променя після проходження крізь фоновий та робочий зразки. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) та NIST SRM 676 ( $Al_2O_3$ ).

Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою накету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4). Уточнення кристалічної структури фаз проведено методом Рітвельда з використанням функції профілю pseudoVoigt за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30).

Досліджені зразки чистого станум телуриду та з вмістом домішки у відзначеному вище концентраційному діапазоні, виявилися однофазними структурного типу NaCl, просторова група Fm-3m. Результати проведених рентгенографічних досліджень залежності параметра елементарної комірки від вмісту вісмуту синтезованих матеріалів представлені на рис. 5. Визначена залежність  $a(\text{Bi})$  є немонотонною з мінімумом в околі 1,5 ат.%. (рис. 5). Останнє є характерним і для визначених експериментальних концентраційних залежностей термоелектричних параметрів SnTe:Bi (рис. 6).

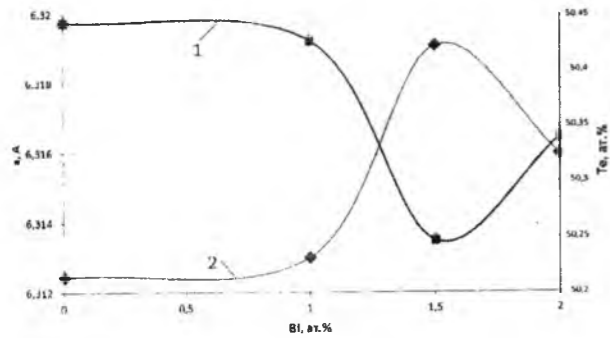


Рис. 5. Залежність параметра елементарної комірки (1) та вмісту Te (2), розрахованого згідно формули (1) досліджуваних зразків SnTe:Bi від концентрації домішки Bi.

Так, зокрема, при введенні 1,5 ат.% Bi відбувається різке зменшення питомої електропровідності матеріалу до значення  $\approx 200(\text{Ом см})^{-1}$  (рис. 6. б). Коефіцієнт термо-ЕРС для даного зразка при низьких температурах ( $\approx 400$  К) практично не змінюється у порівнянні зі зразком складу 1,0 ат.% Bi, а в області високих температур суттєво зростає (рис. 6 а). Подальше збільшення кількості введенного вісмуту призводить до порівняно незначного збільшення величини питомої електропровідності та зменшення коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 6 а,б). Аналогічні зміни характерні і для питомої термоелектричної потужності (рис. 6 в).

### III. Обговорення результатів досліджень

Наведений на рис. 5 і рис. 6 характер концентраційних змін досліджуваних параметрів легуваного вісмутом станум телуриду SnTe:Bi свідчать про складну взаємодію між атомами бісмуту та власними точковими дефектами кристалічної ґратки матриці. Можна припустити, що до концентрації 1,5 ат.% Bi домінують як механізм заміщення катіонних вузлів  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Sn}}^{1+}$ , так і розширення області гомогенності на боці халькогену із утворенням вакансій у підґратці металу  $V_{\text{Sn}} (V_{\text{Sn}}^{2-}, V_{\text{Sn}}^{4-})$ . Відзначені механізми добре пояснюють спостережувані зменшення параметра елементарної комірки  $a$  (рис. 5) і величини питомої електропровідності  $\sigma$  (рис. 6. б). Зауважимо, що якщо нелегованому SnTe із значенням параметра

елементарної комірки  $a = 6,319\text{Å}$ , згідно співвідношення (1), відповідає 50,24 ат.% надстехіометричного телуру, то вже для зразків із вмістом 1,5 ат.% Bi ( $a = 6,314\text{Å}$ ) область гомогенності зростає до 50,40 ат.% Te. Це однозначно вказує на вакансійний механізм дефектоутворення. Якщо б при легуванні утворення вакансій не відбувалось, то параметр елементарної комірки повинен зрости, оскільки йонний радіус  $\text{Bi}^{3+} (1,2\text{Å})$  є більший за йонний радіус  $\text{Sn}^{2+} (1,02\text{Å})$  [4]. З ростом концентрації домішки процеси самокомпенсації посилюються, вакансії утворюються активніше, що й змінює швидкість зменшення величини  $a$  (рис. 5) і питомої електропровідності (рис. 6-б) відповідно.

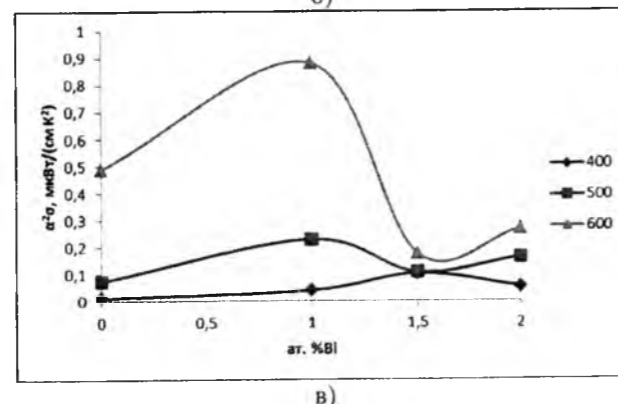
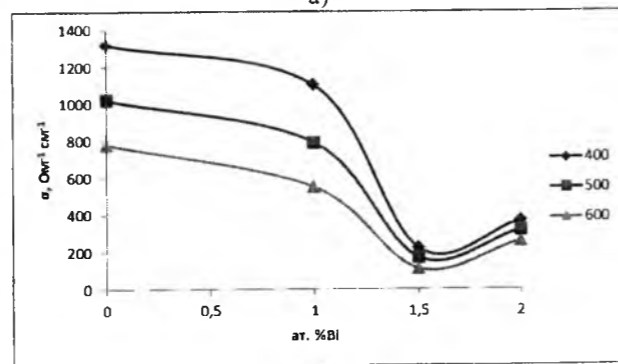
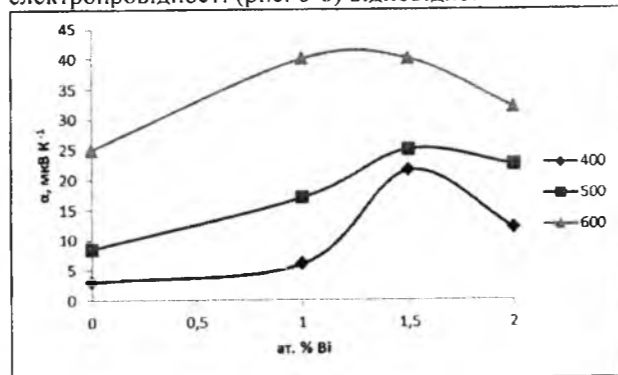


Рис. 6. Концентраційні залежності коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$  - а), питомої електропровідності ( $\sigma$  - б) та питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$  - в) легуваного вісмутом станум телуриду SnTe:Bi від вмісту Bi за різних температур T, К: 400; 500; 600.

При значних концентраціях вісмуту ( $\geq 1,5$  ат.%) останній, через свої амфотерні властивості, вже буде

замішати телур в аніонній підґратці. Оскільки бісмут у вузлах телуру найімовірніше є однократно йонізованим акцептором  $\text{Bi}_{\text{Te}}^{1-}$ , то заповнення аніонних вузлів бісмутом при вмісті  $\geq 1,5$  ат.% зумовлює збільшення концентрації дірок, а, отже, і питомої електропровідності, що й має місце на експерименті (рис. 6 - б). Ріст параметра елементарної комірки при таких концентраціях домішки (рис. 5), очевидно, зумовлений тим, що йонний радіус  $\text{Bi}^{3+} (2,13\text{Å})$  є більшим за йонний радіус  $\text{Te}^{2-}$ .

Таким чином, результати рентгенографічних досліджень і вимірювання електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС однозначно свідчать про те, що у діапазоні концентрацій 1,0-1,5 ат.% Bi відбувається зміна механізму входження домішки у кристалічну ґратку SnTe.

### Висновки

1. На основі аналізу літературних джерел встановлено, що SnTe характеризується областю гомогенності, яка цілком зміщена в бік телуру, що є причиною утворення значних концентрацій вакансій у катіонній підґратці та р-типу провідності.
2. Експериментально показано, що концентраційні залежності параметра ґратки (а) та питомої електропровідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$ ) та питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) SnTe:Bi від вмісту легуючої домішки вісмуту

мають складний характер із екстремальними точками при 1,5 ат.% Bi.

2. Встановлено, що при легуванні станум телуриду вісмутом до концентрації 1,5 ат.% Bi атоми домішки розташовуються у вузлах катіонної підґратки із одночасним формуванням додаткових вакансій стануму, а при вищих концентраціях (1,5-2,0) ат.% Bi – у вузлах аніонної підґратки.
3. Показано, що введення вісмуту в кількості 1,0 ат.% Bi призводить до збільшення термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) станум телуриду при температурах в околі 600 К від значень  $\approx 0,4$  мВт/(см $\cdot$ К $^2$ ) для бездомішкового SnTe до  $\approx 0,9$  мВт/(см $\cdot$ К $^2$ ) для легуваного SnTe. Дані значення відповідають параметрам промислово використовуваних термоелементів на основі станум телуриду.

Автори висловлюють вдячність Криськову Ц.А. (Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка) за допомогу при синтезі матеріалів, а також Мудрому С.І. (Львівський національний університет ім. Івана Франка) за рентгенографічні дослідження.

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

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. (Плай, Івано-Франківськ, 2002).
- [2] D.M. Freik, M.O. Galushak, I.M. Ivanyshyn, V.M. Shperun., R.I. Zapuklyak, M.V. Pyts, Semiconductor Physics. Quantum Electonics and Optoelectronics. 3 (3), 287 (2000).
- [3] M.O. Galushcak, D.M. Freik, I.M. Ivanyshyn, A.V. Lysak, M.V. Pyts, Journal of Thermoelectricity, №1, 43 (2000)
- [4] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шемильова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . (Наука, Москва, 1975).
- [5] В.Л. Кузнецов, Неорганические материалы., 32(3), 261 (1996).
- [6] Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин, Фізика і хімія твердого тіла. 7(2), 289 (2006).
- [7] Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин, Л.Й. Межиловська, Фізика і хімія твердого тіла, 4 (4), 700 (2003).
- [8] Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин, М.О. Галушак, Р.Я. Михайленка, Термоелектричество. 2, 78 (2001).
- [9] Е.И. Рогачева, Г.В. Горне, С.А. Лаптев, Неорганич. Материалы. 22 (1), 41 (1986).
- [10] Н.И. Дзюбенко, Е.И. Рогачева, В.М. Косевич, С.А. Лаптев, А.В. Аранкин, Неорганические материалы. 19 (9), 1457 (1983).

О.М. Matkivsky, I.V. Gorichok, D.M. Freik, G.Ya. Gurgula

**Physical-Chemical Properties and Mechanisms of Tin Telluride Doped by Bismuth**Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine. E-mail: freik@pu.if.ua

The analysis of features of equilibrium diagrams and homogeneity range of the compound SnTe, character defective subsystem of crystal structure, physical and chemical properties of SnTe and SnTe:Bi are shown. On the basis of experimental studies of the concentration dependence of the lattice constant and thermoelectric parameters of SnTe: Bi and defined possible mechanisms of the interaction between dopant and main matrix: metal chalcogen substitution and increasing of the homogeneity range with formation of vacancies in cationic sublattice.

**Keywords:** thermoelectricity, Tin Telluride, doping.

PACS: 74.25.Na, 74.62.Dh, 75.30.Cr, 75.30.Hx

ISSN 1729-4428

Д.М. Заячук<sup>1</sup>, О.С. Ільїна<sup>1</sup>, В.І. Микитюк<sup>2</sup>, В.В. Шлемкевич<sup>2</sup>, Д. Касцоровський<sup>3</sup>**Концентрація домішки Європію і магнітні властивості легованих кристалів PbTe:Eu**<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, Україна<sup>3</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,  
50-950 Wrocław 2, P. O. Box 1410, Poland

У широкому діапазоні концентрацій домішки Eu, порядку  $10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , в області низьких температур  $17 \div 10 \text{ K}$  у діапазоні магнітних полів  $H = 0 \div 5 \cdot 10^4 \text{ E}$  проведено детальні дослідження польових залежностей намагніченості  $M$  і температурних залежностей магнітної сприйнятливості  $\chi$  легованих кристалів PbTe:Eu. На основі сукупного аналізу залежностей  $M(H)$  і  $\chi(T)$  зроблено висновок про існування в досліджуваних кристалах парамагнітних центрів з нетиповим поведінням температурної і польової поведінки намагніченості – парамагнітна сприйнятливість центрів не залежить від температури, але зменшується з ростом напруженості магнітного поля. Вклад виявлених центрів у намагніченість легованого PbTe:Eu є суттєвим у випадку низької концентрації домішки Eu. Якщо вміст Eu в кристалах PbTe:Eu переважає величину порядку  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ , вплив центрів на магнітні характеристики кристалів маскується високою намагніченістю, спричиненою іонами  $\text{Eu}^{2+}$ . Припускається, що виявленими парамагнітними центрами в кристалах PbTe:Eu є власні дефекти кристалічної ґратки.

**Ключові слова:** PbTe, Європій, домішки, дефекти, намагніченість, магнітна сприйнятливість.

Стаття постуила до редакції 07.02.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

**Вступ**

Домішки рідкісноземельних елементів (РЗЕ) широко застосовуються у фізиці і технології напівпровідників, а також напівпровідниковому приладобудуванні. Серед численних їх позитивних рис окремо варто виділити здатність РЗЕ очищати напівпровідникові кристали від неконтрольованих фонових домішок і власних дефектів завдяки високій їх хімічній активності і породжуваному нею гетеруючому ефекту, а також можливість керувати в широких межах магнітними параметрами кристалів, плівок і приладних структур завдяки наявності у таких домішок незаповнених внутрішніх  $4f$  оболонки і, відповідно, їх значному спіновому магнітному моменту [1-4]. У зв'язку з неординарністю властивостей РЗЕ поведінка їх домішок у різних напівпровідниках, зокрема у напівпровідниках  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , постійно знаходиться у фокусі наукових досліджень [5-9].

Дана робота продовжує розпочаті нами раніше систематичні дослідження поведінки домішки Європію в кристалах телуриду свинцю, вирощуваних з легованих розплавів методом Бріджмена [10-16]. На даний момент встановлено, що при відносно високому вмісті домішки, порядку  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  і

вище, магнітні властивості легованих кристалів можуть бути добре пояснені вкладом у намагніченість кристалів від одиночних ізольованих центрів іонів  $\text{Eu}^{2+}$ , їх дрібних комплексів з феро- і антиферомагнітною взаємодією, перш за все, за участю неконтрольованої домішки кисню, а також кристалічної матриці, що включає в себе вклад від вільних носіїв заряду [10, 13-16]. Однак значний інтерес викликає поведінка домішки Європію також при нижчих її концентраціях, особливо зважаючи на особливості сегрегації Європію в PbTe при малій концентрації домішки [5]. На сьогодні такі дані в науковій літературі практично відсутні. У зв'язку з цим ми провели дослідження особливостей формування магнітних властивостей легованих кристалів PbTe:Eu в широкому діапазоні змін концентрації легуючої домішки, включаючи діапазон порядку  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , результати яких наведені нижче.

**1. Зразки для досліджень**

Дослідження були проведені на чотирьох порошкових зразках, виготовлених з монокристалічних зливків PbTe:Eu, вирощених методом Бріджмена з розплавів, що містили вихідну концентрацію Європію величиною  $10^{20}$  (Зливок 1),

$10^{19}$  (Зливок 2) і  $5 \cdot 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  (Зливок 3). Зважаючи на складний розподіл Європію в такого роду кристалах [5], для однозначності порівнянь три порошкові зразки для досліджень були виготовлені з початкових, порядку 3 мм, конічних частин вирощених злиwkів. Додатково ще один зразок був виготовлений зі Зливку 1 з тієї його частини, де концентрація  $Eu$  при розподілі домішки вздовж зливку досягає максимуму. Ми нумеруватимемо ці зразки у порядку зменшення реальної концентрації домішки  $Eu$  в них, яка слідує з результатів магнітних вимірювань. Таким чином, Pat 1 і Pat 2 – це зразки, виготовлені зі Зливку 1 з області максимуму концентрації  $Eu$  в зливку і з його початкової конічної частини. Pat 3 і Pat 4 – це зразки з початкових конічних частин Злиwkів 2 і 3 відповідно.

Досліджували намагніченість і магнітну сприйнятливість (МС) зразків. Магнітні вимірювання були проведені в температурному діапазоні 1,7–10 К в магнітних полях до 50 кЕ, використовуючи SQUID магнітометр MPMS-5.

## II. Експериментальні результати та їх обговорення

Польові залежності намагніченості досліджених зразків при температурі 1,72 К і температурні залежності МС в магнітних полях 1000 Е (Pat 1) і 300 Е (Pat 2-4) наведені на рис. 1 і 2 відповідно.

Як бачимо, намагніченість зразків Pat 1 – Pat 3, виготовлених зі злиwkів з вихідною концентрацією домішки  $Eu$  в розилаві  $10^{20}$  і  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ , з ростом індукції магнітного поля монотонно зростає і виходить на насичення в магнітних полях, більших за 20 кЕ. Намагніченість зразка Pat 4, виготовленого зі зливку з вихідною концентрацією домішки  $Eu$  в розилаві  $5 \cdot 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ , змінюється немонотонно зі зміною напруженості магнітного поля. Вона проходить через максимум в магнітних полях порядку 8 кЕ, а в області полів порядку 25 кЕ змінює знак з додатного на від'ємний (рис. 1). Магнітна сприйнятливості всіх зразків у слабких магнітних полях в області досліджених температур парамагнітна і монотонно зменшуються з ростом температури (рис. 2).

Отримані залежності  $M(H)$  і  $\chi(T)$  однозначно засвідчують, що всі досліджені зразки містять легуючу домішку Європію і що її концентрація в різних зразках є суттєво різною. Для кількісних і якісних висновків були проведені оцінки величини цієї концентрації шляхом узгодженої теоретичної обробки польових залежностей намагніченості і температурних залежностей магнітної сприйнятливості. Для цього ми використовували стандартною процедуру [17, 18]. Відповідно до неї намагніченість і магнітну сприйнятливості зразка можна розрахувати як:

$$M = M_S + M_{P1} + M_{P2} + \chi_{Matrix}(0)H, \quad (1)$$

$$\chi = M/H \quad (2)$$

Тут  $M_S$  – вклад одиночних (Single) центрів:

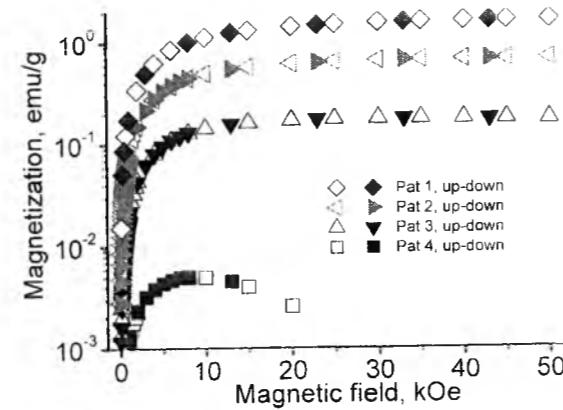


Рис. 1. Магнітопольові залежності намагніченості зразків  $PbTe:Eu$  при температурі 1,72 К. Світлі символи – зростання напруженості магнітного поля (up), темні символи – зниження напруженості магнітного поля (down).

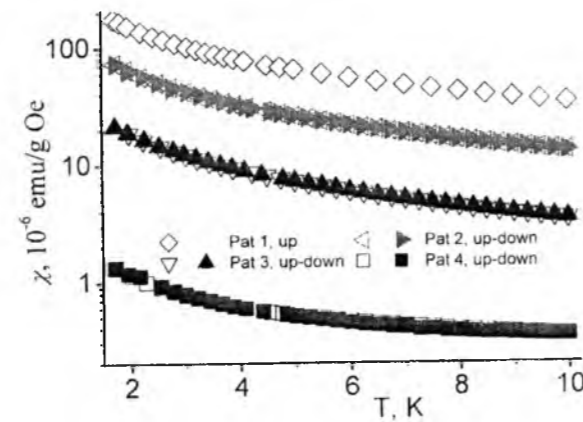


Рис. 2. Температурні залежності магнітної сприйнятливості зразків  $PbTe:Eu$  в магнітному полі 1000 Е (Pat 1) і 300 Е (Pat 2 – Pat 4). Світлі символи – зростання температури (up), темні символи – зниження температури (down).

$$M_S = M_0 S_0 x_{SAT} B_{S_0}(\xi), \quad (3)$$

де  $M_0 = g\mu_B N_A / m(x_{SAT})$ ,  $g$  – фактор Ланде,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $N_A$  – число Авогадро,  $m(x_{SAT})$  – молярна маса сполуки,  $x_{SAT}$  – мольна доля  $Eu^{2+}$ ,  $S_0$  – спин іона,  $\xi = S_0 g\mu_B B / k_B T$ ,  $k_B$  – стала Больцмана,  $B_{S_0}(\xi)$  – функція Бріллюена:

$$B_{S_0}(\xi) = \frac{2S_0 + 1}{2S_0} \coth\left(\frac{2S_0 + 1}{2S_0} \xi\right) - \frac{1}{2S_0} \coth\left(\frac{\xi}{2S_0}\right) \quad (4)$$

$M_{P1}$  і  $M_{P2}$  – вклади пар найближчих сусідів (NN pairs) і сусідів, наступних за найближчими (NNN pairs):

$$M_{Pi} = \frac{1}{2} M_0 x_i \frac{\sum_{S=0}^{S_{max}} \exp\left[\frac{J_i}{k_B T} S(S+1)\right] S \left[ \sinh\left[\frac{2S+1}{2S} \xi_p\right] \right] B_S(\xi_p)}{\sum_{S=0}^{S_{max}} \exp\left[\frac{J_i}{k_B T} S(S+1)\right] \left[ \sinh\left[\frac{2S+1}{2S} \xi_p\right] \right]}, \quad i=1,2, \quad (5)$$

де  $\xi_p = Sg\mu_B B / k_B T$  і  $S_{max} = 2S_0$ ,  $J_i$  – інтеграли феромагнітної ( $i=1$ ) і антиферомагнітної ( $i=2$ ) взаємодії найближчих і наступних за найближчими іонів  $Eu^{2+}$  відповідно, які, згідно з [14], брались рівними  $J_1 = +0,056k_B$ ,  $J_2 = -0,13k_B$ , а  $\chi_{Matrix}(0)$  – магнітна сприйнятливості кристалічної матриці при  $T \rightarrow 0$  К.

Порівняння експериментальних і розрахункових залежностей  $M(H)$  і  $\chi(T)$  досліджених зразків показано на рис. 3-6. Значення параметрів, за яких досягається найкраща збіжність між експериментальними і розрахунковими кривими, наведені в таблиці 1.

Деякі результати кількісної обробки експериментальних даних заслуговує на особливу увагу.

Перш за все бачимо, що узгодження експериментальних і розрахункових залежностей  $M(H)$  і  $\chi(T)$  зразків Pat 1 – Pat 3, реальна концентрація домішки  $Eu$  в яких переважає  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ , досягається за одного і того ж значення параметра магнітної сприйнятливості кристалічної матриці  $\chi_{Matrix}(0) = -0,41 \cdot 10^{-6}$   $\text{emu/g Oe}$ , що лежить у межах типових значень цього параметра для кристалів  $PbTe$  [10]. Тут необхідно зазначити, що за таких концентрацій домішки  $Eu$  до величини  $\chi_{Matrix}(0)$  більш чутливою є польова залежність намагніченості, ніж

Таблиця 1

Параметри, за яких розрахункові залежності  $M(H)$  (а для зразків Pat 1 Pat 3 – одночасно і розрахункові залежності  $\chi(T)$ ) найкраще відтворюють експеримент

Параметр	Pat 1	Pat 2	Pat 3	Pat 4
$\chi_{Matrix}(0)$ $10^{-6}$ $\text{emu/g Oe}$	-0,41	-0,41	-0,41	-0,52
$N_{Eu}(\text{Single})$ , $\text{cm}^{-3}$	0	$2,4 \cdot 10^{19}$	$2,5 \cdot 10^{19}$	$6,3 \cdot 10^{17}$
$N_{Eu}(\text{NN pairs})$ , $\text{cm}^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{20}$	$3,6 \cdot 10^{19}$	0	$1,0 \cdot 10^{18}$
$N_{Eu}(\text{NNN pairs})$ , $\text{cm}^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{19}$	$2,9 \cdot 10^{19}$	0	0
$N_{Eu}(\text{Total})$ , $\text{cm}^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{20}$	$8,9 \cdot 10^{19}$	$2,5 \cdot 10^{19}$	$1,63 \cdot 10^{18}$

температурна залежність магнітної сприйнятливості. Це є наслідком того, що проведені польові дослідження простираються в область сильних магнітних полів аж до 50 кЕ, за яких вклад у сумарну намагніченість зразків від кристалічної ґратки  $\chi_{Matrix}(0) \times H$  за отриманої її магнітної сприйнятливості сягає -0,2  $\text{emu/g}$ . Це є суттєва величина на фоні експериментальних значень сумарної намагніченості досліджуваних зразків, які в полі 50 кЕ знаходяться в діапазоні значень 0,17 : 1,6  $\text{emu/g}$  (рис. 3). У той же час абсолютне значення магнітної сприйнятливості кристалічної

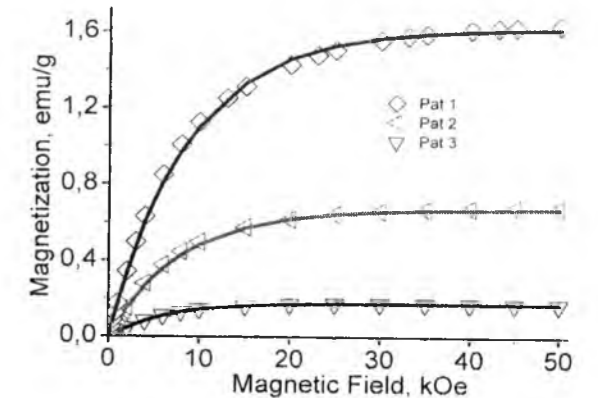


Рис. 3. Магнітопольові залежності намагніченості зразків  $PbTe:Eu$  Pat 1 – Pat 3. Символи – експеримент, лінії – розрахунок за параметрів зразків, наведених в Таблиці 1.  $T = 1,72$  К.

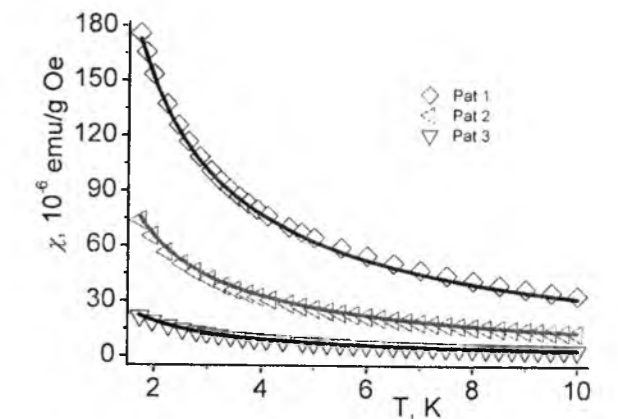


Рис. 4. Температурні залежності магнітної сприйнятливості зразків  $PbTe:Eu$  Pat 1 – Pat 3. Позначення ті ж, що на рис. 3.



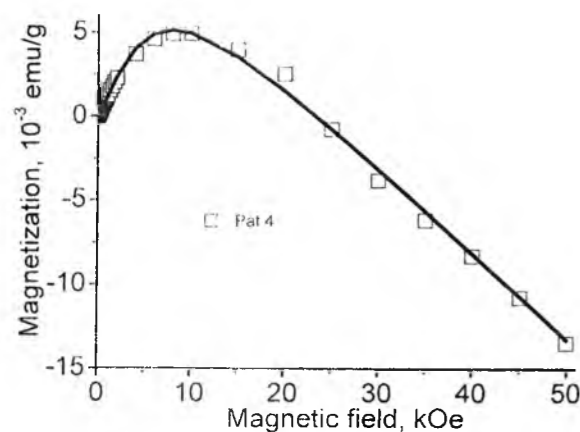


Рис. 5. Магнітопольова залежність намагніченості зразка Pat 4. Символи – експеримент, крива – розрахунок за параметрів зразка, наведених в Таблиці 1.  $T = 1,72$  К.

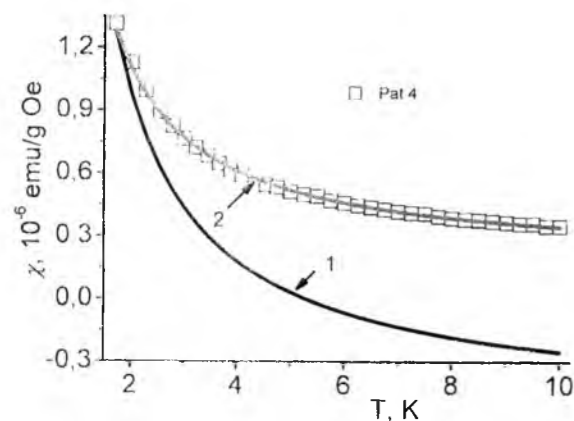


Рис. 6. Температурна залежність магнітної сприйнятливості зразка  $PbTe:Eu$  Pat 4. Символи – експеримент, крива 1 – розрахунок за параметрів зразка, наведених в таблиці 1, крива 2 – розрахунок за умови, що  $N_{Eu}(Single)$  і  $N_{Eu}(NN\ pairs)$  становлять 63,5% від величин, наведених у таблиці 1, а  $\chi_{Matrix}(0) = -0,18 \cdot 10^{-6}$  emu/g Oe.

матриці в усьому діапазоні температур значно поступається загальній магнітній сприйнятливості зразків у слабких магнітних полях, в яких проводяться такі вимірювання, що лежить в межах  $(3,5 - 175) \cdot 10^{-6}$  emu/g Oe (рис. 4). Попри те, врахування вкладу від одиночних центрів і пар іонів домішки  $Eu^{2+}$  у різних їх комбінаціях разом з вкладом кристалічної матриці за одного і того ж самого набору параметрів дозволяє дуже добре описати як польову залежності намагніченості, так температурні залежності магнітної сприйнятливості зразків Pat 1 – Pat 3.

У той же час для зразка Pat 4, реальна концентрація домішки  $Eu$  в якому знаходиться на значно нижчому рівні порядку  $10^{18}$   $cm^{-3}$  (таблиця 1), ситуація абсолютно інша. Щоб описати польову залежність його намагніченості вкладом зазначених

вище чинників (рис. 5), необхідно припустити неймовірно високу (по модулю) магнітну сприйнятливості його кристалічної матриці  $(-0,52 \cdot 10^{-6}$  emu/g Oe (таблиця 1)) – значення, яке раніше ніде не зустрічалося в літературі. Більше того, таким набором магнітних чинників і їх кількісних параметрів не вдається відтворити температурну залежність магнітної сприйнятливості зразка, яка за таких умов мала би бути набагато сильнішою, ніж залежність, що спостерігається на експерименті (рис. 6, крива 1). В останньому випадку дуже доброго збігу розрахунку з експериментом можна досягти, припустивши, що реальна концентрація іонів  $Eu^{2+}$  в зразку на 36,5 % нижча, ніж це слідує з наведеної на рис. 5 теоретичної обробки польової залежності намагніченості, зате магнітна сприйнятливості кристалічної матриці додатна і становить  $+0,18 \cdot 10^{-6}$  emu/g Oe (крива 2, рис. 6). Але останній результат явно суперечить наведеної на рис. 5 польовій залежності намагніченості, а саме інверсії її знаку з додатного на від'ємний при зростанні магнітного поля, яка однозначно засвідчує, що кристалічна матриця зразка Pat 4 діамagnetна.

Такі розбіжності щодо вкладу кристалічної матриці досліджуваного зразка у польову залежність його намагніченості і температурну залежність магнітної сприйнятливості наводять на думку, що ця матриця містить додаткові парамагнітні центри, які дають незалежний від температури, але такий, що зменшується з ростом магнітного поля, парамагнітний вклад у сумарну магнітну сприйнятливості зразка. У подальшому для лаконічності називатимемо їх X-центрами. Щоб перевірити цю гіпотезу й оцінити можливий характер польової залежності намагніченості прогнозованих X-центрів, ми розраховували різницеву намагніченість  $\Delta\chi$  для двох модельних зразків з концентраціями іонів  $Eu^{2+}$ , які впливають з кількісних обробок кривих  $M(H)$  і  $\chi(T)$  для Pat 4, наведених на рис. 5 і 6. Відповідно до цього, для одного з них концентрації іонів були покладені рівними  $N_{Eu}(Single) = 6,3 \cdot 10^{17}$   $cm^{-3}$ ,  $N_{Eu}(NN\ pairs) = 1,0 \cdot 10^{18}$   $cm^{-3}$  (таблиця 1), а для іншого – 63,5 % від цих величин. Польова

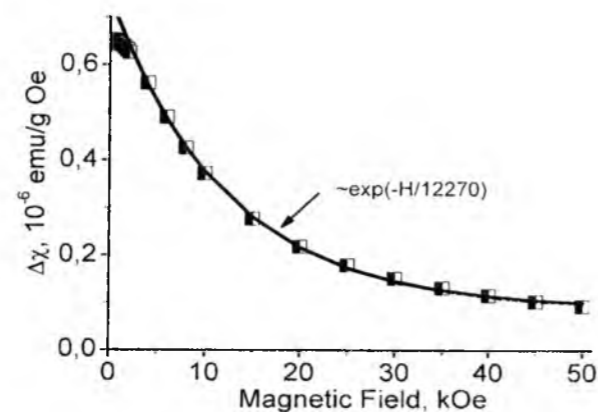


Рис. 7. Магнітопольова залежність різницевої намагніченості модельних зразків (пояснення дивись у тексті).

залежність цієї різницевої намагніченості наведена на рис. 7.

Як бачимо з рис. 7, розрахована різницєва намагніченість дійсно зменшується з ростом магнітного поля, причому характер такого зменшення нагадує експоненту. Виходячи з цього, ми апроксимували польову залежність магнітної сприйнятливості прогнозованих X-центрів  $\chi_x$  співвідношенням:

$$\chi_x = A \exp\left(\frac{H}{B}\right), \quad (6)$$

з незалежними від температури параметрами  $A$  і  $B$ . Значення цих параметрів повинно було забезпечувати добре узгодження експериментальної і розрахункової польових залежностей намагніченості зразка Pat 4 в усьому діапазоні досліджених магнітних полів, а в магнітному полі 300 Е – необхідне значення додатної добавки до магнітної сприйнятливості кристалічної ґратки для відтворення температурної залежності магнітної сприйнятливості зразка в цьому полі, тобто в сумі з  $\chi_{Matrix}(0)$  – зазначене вище значення  $+0,18 \cdot 10^{-6}$  emu/g Oe.

Врахування вкладу прогнозованих X-центрів дозволило дуже добре узгоджено відтворити польову залежність намагніченості і температурну залежність магнітної сприйнятливості зразка Pat 4 (рис. 8 і 9). Для найкращого узгодження розрахунку з експериментом необхідно припустити, що параметри співвідношення (6)  $A$  і  $B$  становлять  $0,63 \cdot 10^{-6}$  emu/g Oe і 12 500 Е відповідно,  $N_{Eu}(Single) = 3,9 \cdot 10^{17}$   $cm^{-3}$ ,  $N_{Eu}(NN\ pairs) = 6,2 \cdot 10^{17}$   $cm^{-3}$ ,  $\chi_{Matrix}(0) = -0,435 \cdot 10^{-6}$  emu/g Oe. Останнє значення є дуже близьким до відповідної величини для решітки досліджених зразків і відповідає магнітній сприйнятливості кристалічної матриці найбільш досконалих кристалів  $PbTe$  [10, 19].

З рис. 8 бачимо, що за таких концентрацій домішки  $Eu$  в кристалах  $PbTe:Eu$  вклад X-центрів у загальну намагніченість зразка в області малих магнітних полів домінує над вкладом одиночних центрів іонів  $Eu^{2+}$ . Водночас в області великих значень магнітних полів домінуючим є вже вклад різних центрів іонів  $Eu^{2+}$ . Разом це веде до немонотонної залежності з максимумом сумарної сприйнятливості всіх парамагнітних складових з ростом магнітного поля (крива 4, рис. 8). Це пояснює, чому врахування вкладу тільки іонів  $Eu^{2+}$  у польову залежність намагніченості зразка Pat 4 приводить до завищення (за модулем) значення магнітної сприйнятливості кристалічної матриці  $\chi_{Matrix}(0)$  (таблиця 1). Для зразків Pat 1 – Pat 3, реальна концентрація Європію в яких на порядок-два вища, ніж у зразку Pat 4, вклад іонів  $Eu^{2+}$  у їх сумарну намагніченість дуже сильно переважає парамагнітний вклад X-центрів, тому останній маскується як у польовій залежності намагніченості, так у температурній залежності магнітної сприйнятливості.

На нашу думку, отримані результати дають всі

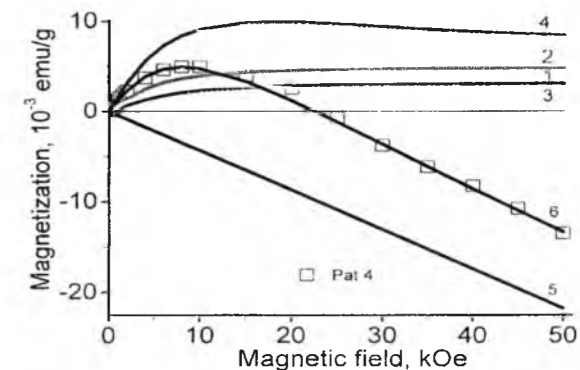


Рис. 8. Експериментальна і розрахункові залежності намагніченості зразка Pat 4 при температурі 1,72 К. Символи – експеримент; криві – розрахунок для: 1 – одиночних центрів іонів  $Eu^{2+}$  ( $N_{Eu}(Single) = 3,9 \cdot 10^{17}$   $cm^{-3}$ ); 2 – пар найближчих сусідів ( $N_{Eu}(NN\ pairs) = 6,2 \cdot 10^{17}$   $cm^{-3}$ ); 3 – X-центрів (параметри  $A = 0,63 \cdot 10^{-6}$  emu/g Oe,  $B = 12\ 500$  Е); 4 – суми вкладів 1, 2 і 3; 5 – кристалічної матриці; 6 – сумарного вкладу всіх зазначених чинників.

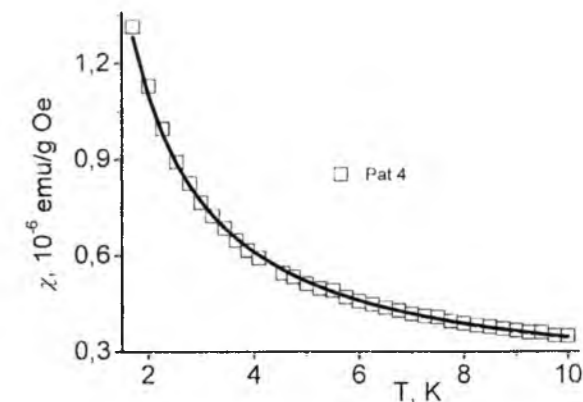


Рис. 9. Експериментальна і розрахункові залежності магнітної сприйнятливості зразка Pat 4 за тих же значень параметрів, що на рис. 8.  $H = 300$  Е.

підстави обґрунтовано припускати, що в кристалах  $PbTe:Eu$  насправді існують парамагнітні центри з нетиповою парамагнітною сприйнятливостю, яка не залежить від температури, але дуже сильно зменшується з ростом магнітного поля. Незалежність магнітної сприйнятливості таких центрів від температури однозначно вказує на те, що це не є центри, спричинені іонами Європію, інакше їх магнітна сприйнятливості мала би зменшуватися з температурою відповідно до законів Кюрі чи Кюрі-Вейса. Тоді, за відсутністю альтернативи, приходиться стверджувати, що ці центри спричиняються власними дефектами самої кристалічної матриці телуриду свинцю. У такому разі вони повинні би спостерігатися і в нелегованих кристалах  $PbTe$ . Ми сподіваємося, що дослідження таких кристалів у широкому діапазоні магнітних полів, з особливою деталізацією результатів в області

слабких і дуже слабких полів, дозволять прояснити цю ситуацію.

## Висновки

Досліджено польові залежності намагніченості і температурні залежності магнітної сприйнятливості кристалів *PbTe:Eu*, вирощених з легованих розплавів методом Бріджмена. Діапазон досліджених концентрацій домішки *Eu* -  $10^{18}$ - $10^{20}$  см<sup>-3</sup>, діапазон досліджених температур -  $1,7 \div 10$  К, діапазон досліджених магнітних полів -  $0 \div 5 \cdot 10^4$  Е. Показано, що для узгодженої кількісної інтерпретації цих залежностей поряд з відомим вкладом одиночних центрів та пар домінок *Eu* з феромагнітною та антиферомагнітною взаємодією, а також діаманітної кристалічної матриці необхідно взяти до уваги додатковий парамагнітний вклад, імовірно власних дефектів кристалічної ґратки телуриду свинцю. Вклад цих центрів проявляє себе в магнітних властивостях легованих кристалів, якщо концентрація легуючої домішки *Eu* є не надто великою, порядку  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Якщо вміст *Eu* в кристалах *PbTe:Eu* переважає величину порядку  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>, вплив центрів на магнітні характеристики

кристалів маскується значною намагніченістю, спричиненою іонами *Eu*<sup>2+</sup>. Парамагнітна сприйнятливість прогнозованих центрів не залежить від температури, але зменшується з ростом напруженості магнітного поля. Показано, що добрим наближенням для польової залежності магнітної сприйнятливості  $\chi_x$  таких центрів є експоненційна залежність типу  $\chi_x = A \exp(-\frac{H}{B})$  з незалежними від температури параметрами *A* і *B*.

**Заячук Д.М.** - доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій;  
**Ільїна О.С.** - магістр, аспірант кафедри електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій;  
**Микитюк В.І.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри електроніки і енергетики;  
**Шлемкевич В.В.** - асистент кафедри електроніки і енергетики;  
**Dariusz Kaczorowski** - Doctor of Science, Professor, Head of Magnetic Research Division, Deputy Director for Scientific Affairs.

## D.M. Zayachuk<sup>1</sup>, O.S. Ilyina<sup>1</sup>, V.I. Mikityuk<sup>2</sup>, V.V. Shlemkevych<sup>2</sup>, D. Kaczorowski<sup>3</sup> Concentration of Europium Impurity and Magnetic Properties of PbTe:Eu Doped Crystals

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera St, Lviv, Ukraine

<sup>2</sup>Yuri Fedkovich Chernivtsy National University, 2 Kotsyubynsky St, Chernivtsy, Ukraine

<sup>3</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-950 Wroclaw 2, P. O. Box 1410, Poland

Both magnetic field dependences of magnetization *M* and temperature dependences of magnetic susceptibility  $\chi$  of the *PbTe:Eu* doped crystals are detail investigated at the wide range of *Eu* impurity concentration  $10^{18}$ - $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> under low temperatures  $1.7 \div 10$  K in magnetic field range  $H = 0 \div 5 \cdot 10^4$  Oe. Based on the combined analysis of the *M(H)* and  $\chi(T)$  dependences it is suggested the existence in the studied crystals of paramagnetic centers with unusual combination of temperature and field behavior of the magnetization when paramagnetic centers susceptibility is independent of temperature but decreases with increasing of magnetic field. The contribution of the identified centers in the magnetization of doped *PbTe:Eu* is essential in the case of low concentration of *Eu* impurity. If the concentration of *Eu* in *PbTe:Eu* crystals dominates the order of  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, the impact of the centers on the magnetic properties of the crystals is masked by high magnetization induced by *Eu*<sup>2+</sup> ions. It is suggested that the native defects of crystal lattice can be the observed paramagnetic centers in *PbTe:Eu* crystals.

- [1] В.Ф. Мастеров, ФТП 27, 1435 (1993).
- [2] V.I. Mikityuk, D.M. Zayachuk, P.M. Starik, V.I. Garasim, V.P. Krasnodemskii, Inorganic materials 31, 1197 (1995).
- [3] B.M. Pinczolit, G. Springholz, and G. Bauer, Phys. Rev. B 60, 11524 (1999).
- [4] I. Smajek, M. Szot, L. Kowalczyk, V. Domukhovski, B. Taliashvili, P. Dziawa, W. Knoff, E. Łusakowska, A. Reszka, B. Kowalski, M. Wiater, T. Wojtowicz, T. Story, J. Cryst. Growth 323, 140 (2011).
- [5] D.M. Zayachuk, O.S. Ilyina, A.V. Pashuk, V.I. Mikityuk, V.V. Shlemkevych, A. Csik, and D. Kaczorowski, J. Cryst. Growth 376, 28 (2013).
- [6] Thiess, P. H. Dederichs, R. Zeller, S. Blügel, and W. R. L. Lambrecht, Phys. Rev. B 86, 180401(R) (2012).
- [7] E. Zvereva, O. Savelieva, S. Ibragimov, Ya. Titov, E. Slyn'ko, V. Slyn'ko, Solid State Phenomena 168, 376 (2011).
- [8] A. Łusakowski, M. Górska, J.R. Anderson, Y. Dagan, Z. Gołacki, J. Phys.: Condensed Matter 21, 265802 (2009).
- [9] V. Jovović, S. J. Thiagarajan, J. West, J. P. Heremans, T. Story, Z. Gołacki, W. Paszkowicz, and V. Osinniy, J. Appl. Phys. 102, 043707 (2007).
- [10] D.M. Zayachuk, V.I. Mikityuk, V.M. Frasunyak, and V.V. Shlemkevych, J. Cryst. Growth 311, 4670 (2009).
- [11] D.M. Zayachuk, JMMM 322, 60 (2010).
- [12] D.M. Zayachuk, V.I. Mikityuk, V.V. Shlemkevych, D. Kaczorowski, and O.S. Ilyina, Physica C 483, 1 (2012).
- [13] D.M. Zayachuk, V.I. Mikityuk, A.V. Pashuk, V.V. Shlemkevych, K.S. Ulyanitsky and D. Kaczorowski, Journal of Physical Studies 16, 1703 (2012).
- [14] D.M. Zayachuk, V.I. Mikityuk, V.V. Shlemkevych, and D. Kaczorowski, J. Cryst. Growth 338, 35 (2012).
- [15] D.M. Zayachuk, O.S. Ilyina, V.I. Mikityuk, V.V. Shlemkevych, D. Kaczorowski, and A. Csik, Physics and Chemistry Solid State 14, 726 (2013).
- [16] D.M. Zayachuk, O.S. Ilyina, D. Kaczorowski, V.I. Mikityuk, and V.V. Shlemkevych, Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 16, 336 (2013).
- [17] J.R. Anderson, G. Kido, Y. Nishina, M. Górska, L. Kowalczyk, and Z. Gołacki, Phys. Rev. B 41, 1014 (1990).
- [18] S. Isler, S. Charar, C. Fau, V. Mathet, M. Averous, and Z. Gołacki, Phys. Rev. B 52, 1678 (1995).
- [19] П.М. Старик, В.И. Микитюк, Д.М. Заячук, Р.Д. Иванчук, ФТП 18, 2101 (1984).

УДК 539.2:621.315.548.0:612.029.62  
PACS NUMBER (S): 78.55.HX, 78.40.NA.71.35.CC

ISSN 1729-4428

О.С. Криницький

## Термоелектричні властивості твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$ ( $Sb_2Te_3$ ) на основі п्लомбум телуриду із малим вмістом легуючого компонента

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
76001, Івано-Франківськ, бул. Карпатська, 15, e-mail: oleksandr.krynytskyi@gmail.com

Представлено результати комплексного дослідження фазового складу і термоелектричних властивостей твердих розчинів  $PbTe-Bi_2Te_3$ ,  $PbTe-Sb_2Te_3$  на основі п्लомбум телуриду із (0,1-0,5) мол.%  $Bi_2Te_3$  ( $Sb_2Te_3$ ). Встановлено їх залежність від хімічного складу та температури за заданих умов синтезу сплавів та їх наступних відпалу і приготування взірців та величини фракцій компонентів.

**Ключові слова:** п्लомбум телурид, термоелектрика, тверді розчини, технологія.

Стаття постуила до редакції 11.04.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

Плюмбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній області температур (500–850) К, а  $Bi_2Te_3$  і  $Sb_2Te_3$  при кімнатних температурах 300К. Заміщуючи йони плюмбуму, елементами п'ятої групи Періодичної таблиці (Bi, Sb), які у валентній оболонці мають на один електрон більше у порівнянні з атомом Pb, віддають його у зону провідності, що зумовлює ріст концентрації вільних носіїв n-типу та питомої електропровідності. Крім того у твердих розчинах  $PbTe-Bi_2Te_3$  ( $Sb_2Te_3$ ), термоелектричні властивості можуть бути значно кращими, за рахунок зменшення теплопровідності внаслідок ефективного розсіювання фонів на точкових дефектах кристалічної ґратки.

Область існування твердих розчинів  $PbTe-Bi_2Te_3$  зі сторони сполуки PbTe було досліджено у працях [1-2] методами рентгенографії та металографії. Зокрема, проведені у роботі [2] встановлено, що тверді розчини  $PbTe-Bi_2Te_3$  є однофазними до концентрації (3-5) моль.%  $Bi_2Te_3$  і мають кубічну структуру типу NaCl. За даними [3] межа області розчинності  $Sb_2Te_3$  у PbTe складає ~2 мол.%, а [4] ~ (4,5-5) мол.%  $Sb_2Te_3$ .

Відомо, що термоелектрична добротність (Z) матеріалу визначається коефіцієнтом термо-ЕРС (S), питомою електропровідністю ( $\sigma$ ) та сумою

електронної ( $\chi_e$ ) та ґраткової ( $\chi_g$ ) складових теплопровідності ( $\chi = \chi_e + \chi_g$ ) через співвідношення  $Z = S^2\sigma/\chi$ . Зрозуміло, що велике Z, за значенням якого визначається комерційне використання термоелектричного матеріалу, залежить від S і  $\sigma$ , які є чутливими до природи електронних станів. При цьому зменшення складових теплопровідності, які визначаються фонним спектром кристалу ( $\chi_g$ ) і концентрацією носіїв заряду ( $\chi_e$ ), є одним із ефективних напрямків підвищення значення термоелектричних добротності. У зв'язку із цим йде пошук нових сполук із складними кристалічними структурами, для яких характерна низька теплопровідність [5-6].

У даній роботі досліджено структурні і термоелектричні властивості твердих розчинів  $PbTe-Bi_2Te_3$  ( $Sb_2Te_3$ ) за малого вмісту легуючих компонентів  $Bi_2Te_3$  ( $Sb_2Te_3$ ).

### I. Методика експерименту

Синтез твердих розчинів проводили методом сплавлення у кварцових ампулах вакуумованих до тиску  $2 \cdot 10^{-4}$  Па. У якості вихідних компонентів використовували очищені Pb, Te, та Bi, Sb. 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

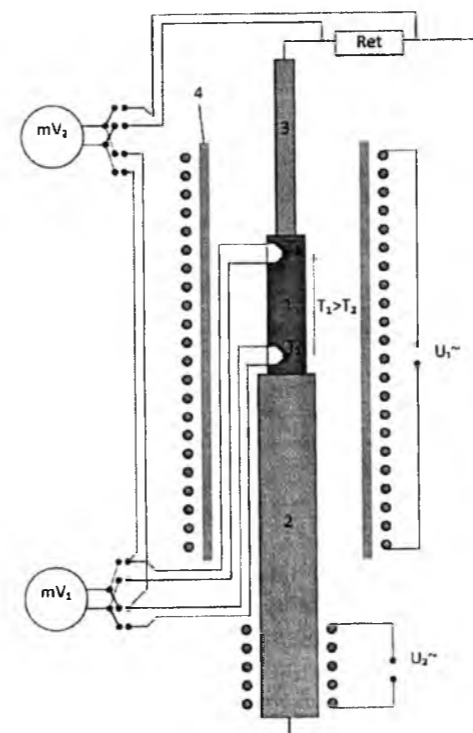


Рис. 1. Установа для вимірювання коефіцієнта термо – ЕРС та питомої електропровідності. 1 – зразок; 2, 3 – мідні стержні; 4 – кварцова трубка [7].  
температурі  $T = 500$  К на протязі 5 год. для подальшого вимірювання.

Величину коефіцієнта Зеебека S і питому електропровідність  $\sigma$  визначали за стандартною методикою на установці схема якої наведена на рис.1. Зразок затискається двома мідними стержнями поміщеними у піч  $U_1$ , яка нагріває зразок до заданої температури вимірювання. На один з мідних стержнів намотано піч  $U_2$  для створення градієнту температури ( $\approx 10$  °С) на зразку. Вимірювання температури проводили двома ХА-термопарами поміщеними в отвори висверлені у зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад

напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги  $U_3$ . При цьому, одна з віток кожної термопари використовувалась як струмовід.

Для рентгенівських досліджень об'ємні зразки розтиралися в агатовій ступці. Отриманий порошок наносився рівномірним шаром на спеціальну аморфну плівку за допомогою аморфного клею та фіксувався другою плівкою у 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 Гінье, методом на проходження ( $CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання; увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна;  $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів  $10,000 \leq \theta \leq 125,185$  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).

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 досліджень

#### 2.1. Фазовий склад і структура.

2.1.1. Система  $PbTe-Bi_2Te_3$ . Досліджені зразки виявилися практично однофазними. Результати рентгеноструктурного аналізу подано у табл. 1 та показано на рис. 2. На зразку який використовувався для подальшого порівняння PbTe № 15-0 основною фазою є PbTe структурного типу NaCl (просторова група  $Fm-3m$ ), а додатковою – Pb (СТ Cu, просторова група  $Fm-3m$ ). Уточнений параметр елементарної комірки фази PbTe добре узгоджується із прецизійними структурними дослідженнями, виконаними нейтронографічно, на зразках PbTe чистотою вихідних речовин  $> 99,999$  ваг. % [8], в той

Таблиця 1

Параметр елементарної комірки твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$				
№ зр.	Опис зразка	Основна фаза	Параметр елементарної комірки a, Å	Додаткова фаза
15-0	PbTe	PbTe	6,4597(3)	Pb ПГ $Fm-3m$
15-1	PbTe + 0,1 % $Bi_2Te_3$	$Pb_{1-x}Bi_xTe$	6,4588(3)	Te ПГ $P3_121$
15-2	PbTe + 0,3 % $Bi_2Te_3$	СТ NaCl	6,4593(3)	–
15-3	PbTe + 0,5 % $Bi_2Te_3$	ПГ $Fm-3m$ $Z = 4$	6,4594(3)	–

Таблиця 2

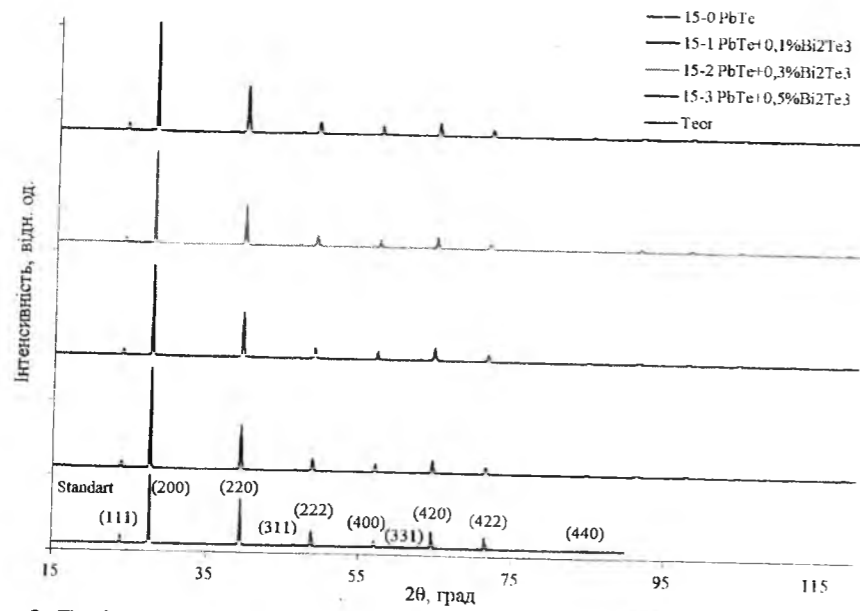


Рис 2. Порівняльні дифрактограми плумбум телуриду з різним вмістом  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

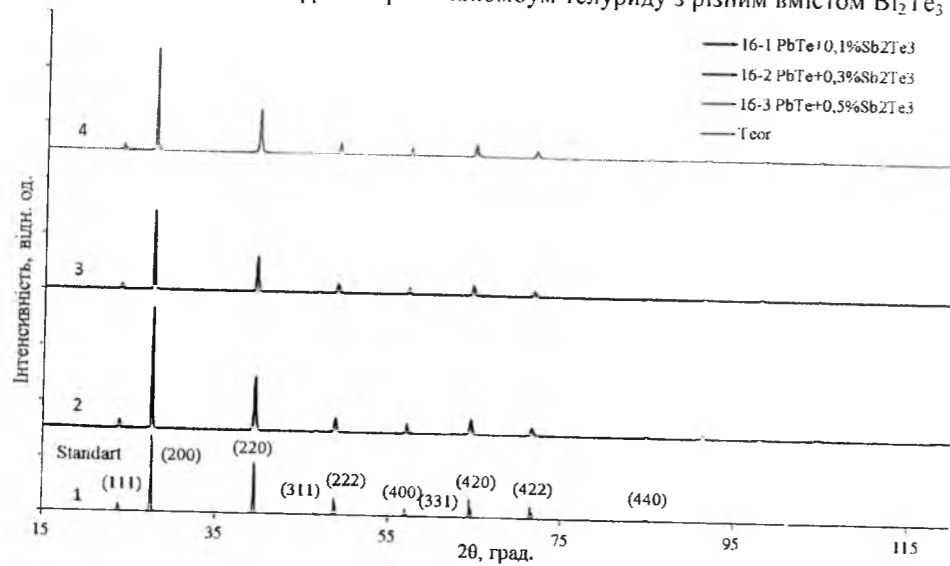


Рис 3. Порівняльні дифрактограми плумбум телуриду з різним вмістом  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

час як для додаткової фази – чистого плумбуму, уточнений параметр елементарної гранецентрованої кубічної комірки  $a = 4,9509(7)$  Å, що повністю збігається із таким для чистого Pb (чистота 99,999 %) (параметр  $a = 4,951$  Å [8]).

При додаванні  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , можна відзначити тенденцію до зменшення параметру елементарної комірки  $a$ , хоча в межах похибки наведеної в дужках після значення параметру елементарної комірки  $a$  (табл. 1), для зразків № 15-1, 15-2 та 15-3 період практично такий самий. Можна вважати, що бісмут заміщає плумбум з огляду на радіуси атомів (ковалентні радіуси для Pb 1,47 Å, для Bi – 1,46 Å; атомні радіуси для Pb – 1,75 Å, для Bi – 1,70 Å).

**2.1.2. Система  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ .** Результати рентгеноструктурного аналізу твердих розчинів  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$  подано у табл. 2 та показано на рис. 3. Практично однофазним можна вважати лише зразок № 16-1  $\text{PbTe} + 0,1\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ , що містить у якості додаткової фази у слідових кількостях чистий плумбум. Для цієї серії зразків також слід відмітити

незначну переважаючу орієнтацію (текстуру) зерен основної фази (вісь текстури [100]).

Структура типу NaCl складається із катіонної та аніонної підґраток (положення у правильних системах точок просторової групи  $Fm-3m$   $4a$  для катіонів та  $4b$  для аніонів, відповідно, згідно процедури стандартизації структурних даних). Октаедричні порожнини у даному випадку є замалими за об'ємом для включення в них йонів стибію. Приймаючи до уваги точковий стехіометричний склад  $\text{PbTe}$  згідно діаграми стану подвійної системи Pb-Te, утворення можливого твердого розчину може відбуватися лише за механізмом заміщення.

Зменшення параметру елементарної комірки  $a$  у порівнянні із чистою фазою  $\text{PbTe}$  (контрольний зразок № 15-0), яке особливо виражене для зразка № 16-2  $\text{PbTe} + 0,3\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ , свідчить про утворення фази  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$  (стибій заміщає плумбум з огляду на радіуси атомів (ковалентні радіуси для Pb 1,47 Å, для

Sb – 1,38 Å; атомні радіуси для Pb – 1,75 Å, для Sb – 1,59 Å).

Згідно результатів уточнення заповнення позиції  $4a$  статистичною сумішшю атомів Pb та Sb для зразка № 16-2 склад фази заміщення  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$  структурного типу NaCl є  $\text{Pb}_{3,95(5)}\text{Sb}_{0,05(5)}\text{Te}_4$  ( $G(\text{Pb}) = 0,987(12)$ ,  $G(\text{Sb}) = 0,013(12)$ ), в той час як для зразка № 16-3 склад фази заміщення  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$  є  $\text{Pb}_{3,69(4)}\text{Sb}_{0,31(4)}\text{Te}_4$  ( $G(\text{Pb}) = 0,923(11)$ ,  $G(\text{Sb}) = 0,077(11)$ ).

Однак, до таких даних щодо складу твердого розчину треба ставитися критично, зважаючи лише на дані РСА. Бачимо, що у випадку зразка № 16-2 отриманий склад фази  $\text{Pb}_{3,95(5)}\text{Sb}_{0,05(5)}\text{Te}_4$  в межах стандартних відхилень може бути і взагалі ідеальним, тобто  $\text{PbTe}$ . Для підтвердження входження сурми у фазу  $\text{PbTe}$  треба зробити SEM/EDX (або рентгенофлуоресцентний) аналіз зерен фази, і поміряти електротранспортні властивості для визначення можливої зміни типу провідності при збільшенні вмісту сурми.

У випадку ж складу фази  $\text{Pb}_{3,69(4)}\text{Sb}_{0,31(4)}\text{Te}_4$ , отриманого при уточненні кристалічної структури фаз згідно даних дифракції полікристалу зразка № 16-3, ситуація стає ще більш проблематичною. Приймаючи формально заряд катіонів стибію +3, за такого складу отримаємо несходження електронного балансу ( $8,31^- : 8$ ). Очевидно, можна припустити, що

внаслідок диспропорціювання частина стибію у вигляді аніонів заміщує телур в аніонній підґратці структури типу NaCl, з утворенням фази складу  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{1-x}\text{Sb}_x$  та із точним електронним балансом. Однак завдяки тому, що Sb і Te мають близькі фактори розсіювання, визначити це із даних рентгеновської порошкової дифракції практично неможливо суто із фізичних причин.

Цікавим є проаналізувати параметри зміщення атомів в ізотропному наближенні (теплові коливання атомів в ізотропному наближенні) для катіонної та аніонної підґраток. Зведені результати їх значень, отримані в процесі уточнення кристалічної структури фаз методом Рітвельда, із врахуванням експериментальної корекції на абсорбцію, представлено у табл. 3.

Можна бачити, що катіонна підґратка є більш "мобільною", параметри зміщення атомів в ізотропному наближенні є приблизно в 1,5-2 рази вищими, ніж для аніонів телуру у правильній системі точок (ПСТ)  $4b$  ( $1/2\ 1/2\ 1/2$ ) просторової групи  $Fm-3m$ .

**2.2. Термоелектричні властивості.**

**2.2.1. Система  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ .** Результати вимірювання питомої електропровідності та коефіцієнту Зеебека твердих розчинів представлено на рис. 4, 5. Для чистого  $\text{PbTe}$  (рис. 4,а) у досліджуваному діапазоні температур питома

Таблиця 3

Параметри зміщення атомів для основної фази структурного типу NaCl (ПГ  $Fm-3m$ ) у досліджених зразках  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ )

№ зразка		15-0	15-1	15-2	15-3	16-1	16-2	16-3
ПСТ	Атоми	Параметри зміщення атомів в ізотропному наближенні $B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )						
$4a$ 0 0 0	Pb (Sb,Bi)	1,39(3)	1,23(3)	1,30(4)	1,21(3)	1,63(3)	1,13(4)	1,51(3)
$4b$ $1/2\ 1/2\ 1/2$	Te	0,59(4)	0,48(4)	0,56(4)	0,41(4)	0,87(3)	0,40(5)	1,10(5)



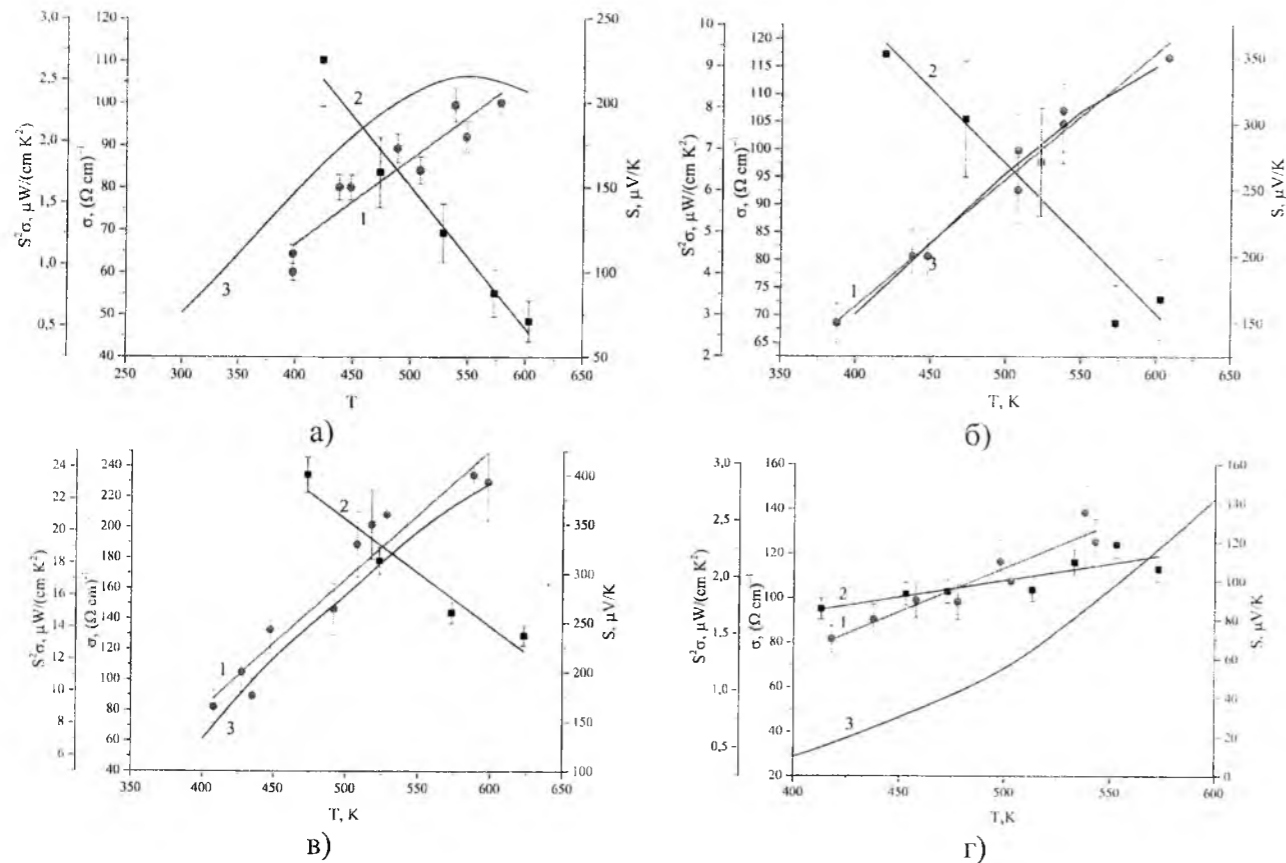


Рис. 4. Температурна залежність питомої електропровідності ( $\sigma$ -2), коефіцієнта Зеебека (S-1) та питомої термоелектричної потужності ( $S^2\sigma$ -3) твердих розчинів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> із мол.% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: 0,0-(а); 0,1-(б); 0,3-(в); 0,5-(г).

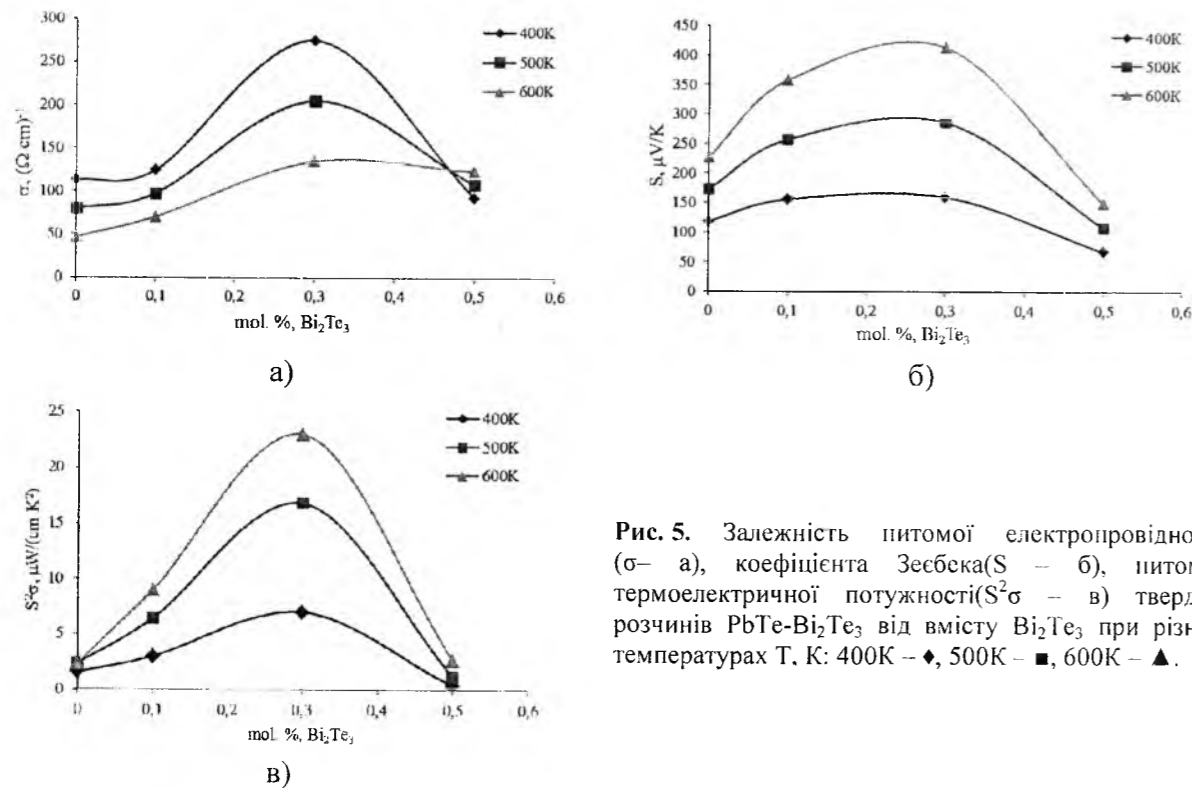


Рис. 5. Залежність питомої електропровідності ( $\sigma$ - а), коефіцієнта Зеебека (S - б), питомої термоелектричної потужності ( $S^2\sigma$  - в) твердих розчинів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> від вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при різних температурах T, K: 400K -  $\blacklozenge$ , 500K -  $\blacksquare$ , 600K -  $\blacktriangle$ .

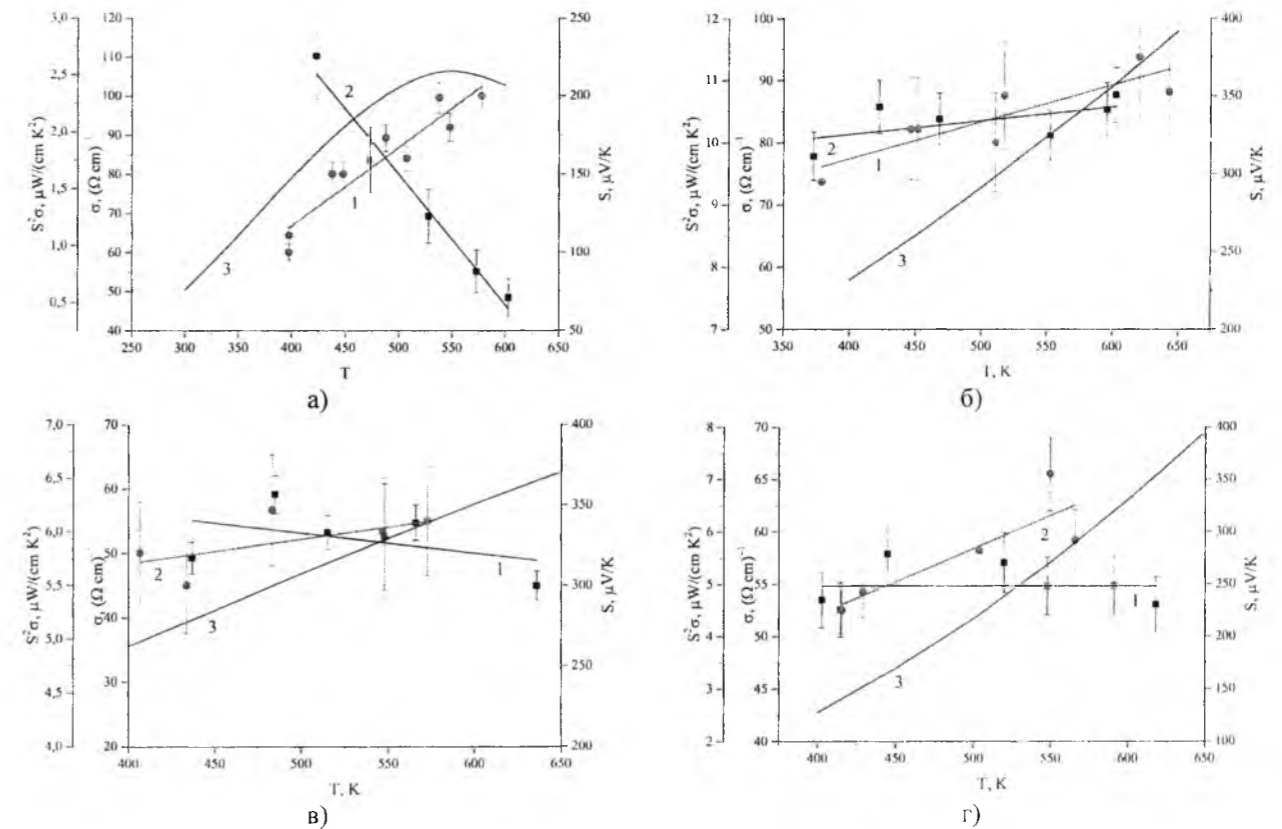


Рис. 6. Температурна залежність питомої електропровідності ( $\sigma$ -2), коефіцієнта Зеебека (S-1) та питомої термоелектричної потужності ( $S^2\sigma$ -3) твердих розчинів PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> із мол.% Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: 0,0-(а); 0,1-(б); 0,3-(в); 0,5-(г).

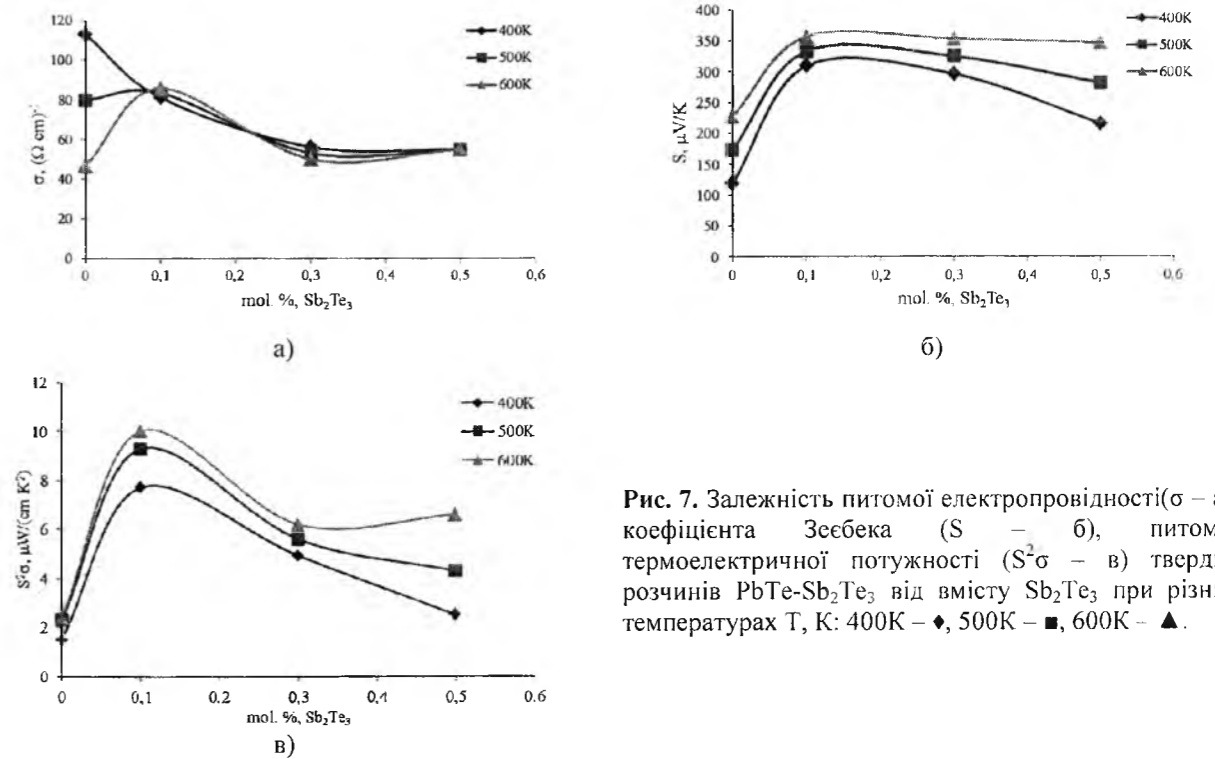


Рис. 7. Залежність питомої електропровідності ( $\sigma$  - а), коефіцієнта Зеебека (S - б), питомої термоелектричної потужності ( $S^2\sigma$  - в) твердих розчинів PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> від вмісту Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при різних температурах T, K: 400K -  $\blacklozenge$ , 500K -  $\blacksquare$ , 600K -  $\blacktriangle$ .

електропровідність зменшується з ростом температури і становить  $\approx 100$  (Ом·см)<sup>-1</sup>, а коефіцієнт Зеебека змінюється від 200 мкВ/К при 600 К до 120 мкВ/К при 400 К. Додавання 0,1 мол.% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> не зумовлює значної зміни питомої електропровідності,

однак має місце значне зростання коефіцієнта Зеебека (Рис. 4, -б). (Рис. 5, - а,б). При збільшенні вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> до 0,3 мол.% коефіцієнт Зеебека досягає свого максимального значення в даному дослідженні для даних матеріалів 400 мкВ/К при



600 К (Рис. 5, б). При збільшенні вмісту  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до 0,5 мол.% питома електропровідність і коефіцієнт Зеебека зростає з ростом температури до значень  $\approx 110 \text{ (Om}\cdot\text{cm)}^{-1}$  і 110 мкВ/К при 500К відповідно (Рис.4,г; Рис. 5, -а, б). Однак найкращими термоелектричними параметрами володіли зразки із вмістом 0,3 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Рис. 5). Питома термоелектрична потужність при цьому сягає максимального значення  $S^2\sigma = 23 \text{ мкВт см}^{-1}\text{K}^{-2}$  при температурі 600К.

**2.2.2. Система  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ .** При додаванні 0,1 мол.%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  до твердого розчину  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$  зумовлює зниження питомої електропровідності і зростання коефіцієнта Зеебека який досягає свого максимального значення  $S \approx 360 \text{ мкВ/К}$  при 600 К (Рис. 6, а. Рис. 7, б). При збільшенні вмісту  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  до 0,3 мол.% коефіцієнт Зеебека незначно знижується до значення  $S \approx 330 \text{ мкВ/К}$  (Рис.7,б), а питома електропровідність зменшується до  $\approx 55 \text{ (Om}\cdot\text{cm)}^{-1}$  (Рис.7, а), при збільшенні вмісту  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до 0,5 мол.% коефіцієнт Зеебека зростає з ростом температури до значень  $S = 320 \text{ мкВ/К}$  при 600К відповідно. Найкращими термоелектричними параметрами володіли зразки із вмістом 0,1 мол.%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , що зумовлено максимальним значенням коефіцієнтом Зеебека (Рис. 7,б).

Слід також зауважити, що всі досліджувані нами взірці твердих розчинів  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$  та  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$  характеризуються металічною температурною залежністю питомої електропровідності  $\sigma$  (рис.4 криві 2; рис.6 – криві 2). При цьому за рахунок зростання коефіцієнта Зеебека (S) питома термоелектрична потужність ( $S^2\sigma$ ) суттєво зростає із температурою (рис.4 криві 1,3; рис.6 – криві 1,3).

## Висновки

1. Проведено рентгенографічні дослідження термоелектричних матеріалів на основі твердих

- [1] L.D. Borisova, Phys. stat. sol. (a) 53, K19 (1979).
- [2] Chr. Jaworski, J. Tobała, E.M. Levin, Kl. Schmidt-Rohr, J. Heremans, Physical Review B, 80, 125208 (2009).
- [3] N.H. Abricosova, E.I. Elagina, M.A. Popov, Izv. USSR Academy of Inorganic. materials, 1 (12), p. 2151-2154 (1965).
- [4] L.E. Shelimova, O.G. Karpinski, T.E. Svechnikova, E.S. Avilov, M.A. Kretova, V.S. Zemskov, Inorganic materials, 40 (12), p. 1440-1447, (2004).
- [5] L.I. Anaticuk, Thermal and thermoelectric devices, (Naukova Dumka, Kiev, 1979).
- [6] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zapuhlyak, Thermoelectricity lead telluride and its analogues. – (Ivano-Frankivsk, Plau. 2000).
- [7] D.M. Freik, Ch.A Krisko, I.V. Gorichok, L.V. Lyba, O.S. Krunutcky, O.M. Rachkovsky Thermoelectricity №2, p.44-52, (2013).
- [8] Bouad N., Chapon L., Marin Ayrat R.M., Bourée Vigneron F., Tèdenac J.C. J. Solid State Chem. 173, p.189-195, (2003)

розчинів  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$  та  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$  у діапазоні концентрацій (0,1-0,5) мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  та  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Встановлено, що у досліджуваних зразках основна фаза має структуру типу NaCl.

2. Встановлено, що додавання 0,1 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  не зумовлює значної зміни питомої електропровідності, а при збільшенні вмісту  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до 0,5 мол.% питома електропровідність зростає з підвищенням температури. Найкращими термоелектричними параметрами володіли зразки із вмістом 0,3 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  для яких термоелектрична потужність сягає максимального значення  $S^2\sigma = 23 \text{ мкВт см}^{-1}\text{K}^{-2}$  при температурі 600К.
3. Для твердих розчинів  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$  додавання  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  зумовлює зниження питомої електропровідності. Найкращими термоелектричними параметрами володіють зразки із вмістом 0,1 мол.%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , із максимальним значенням коефіцієнта Зеебека  $S = 300 \text{ мкВ/К}$ .

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

*Автор висловлює щирі вдячності проф. Галуцаку М.О., проф. Фрейку Д.М. та ст.н.сп. Горічку І.В. за постановку задачі дослідження та обговорення їх результатів. Крім того вдячний проф. Криськову Ц.А. за допомогу при проведенні синтезу матеріалів, а проф. Мудрому С.І. – структурних досліджень.*

**Криницький О.С. – аспірант кафедри технічної діагностики і моніторингу;**

O.S Krunutcky

## Thermoelectric Properties of Solid Solutions $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) on the Basis of Lead Telluride with Low-Dopant

*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str., Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine e-mail: [oleksandr.kryvnytsky@gmail.com](mailto:oleksandr.kryvnytsky@gmail.com)*

The results of a comprehensive study of phase structure and thermoelectric properties of solid solutions  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$  based Lead Telluride with (0.1-0.5) ml.%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ). Established their dependence on the chemical composition and temperature for a given synthesis conditions and their alloys following annealing and preparing models and size fractions of components..

**Keywords:** lead telluride, thermoelectricity, solid solutions, technology.

В.І. Мандзюк, І.П. Яремій

## Електрохімічне впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал

ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника", вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, [mandzyuk\\_vova@rambler.ru](mailto:mandzyuk_vova@rambler.ru)

У роботі з використанням методу гальваностатичного розряду та циклічної вольтамперометрії досліджено особливості електрохімічного впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал (ПВМ), отриманий шляхом гідротермальної карбонізації рослинної сировини в діапазоні температур 873 ÷ 1373 К. З'ясовано, що даний процес носить стадійний характер, який пов'язаний з формуванням на поверхні частинок ПВМ твердотільного шару та утворенням неперервного ряду нестехіометричних сполук впровадження типу  $Li_xC$ .

**Ключові слова:** пористий вуглецевий матеріал, гальваностатичний розряд, циклічна вольтамперометрія, питома ємність, питома енергія.

Стаття постула до редакції 08.04.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

Як відомо [1], струмотворчий процес в літєвих джерелах струму (ЛДС) здійснюється в результаті впровадження (інтеркаляції) йонів літію в матеріал катоду. Енергетичні можливості джерел струму визначаються здатністю катоду зворотно поглинати певну кількість "гостьових" йонів, яка характеризується ступенем провадження  $x$ . Один із методів, який дозволяє суттєво збільшити кількість абсорбційних центрів і полегшити доступ до них йонів літію та відповідно підвищити питомі енергетичні параметри гальванічних елементів, полягає в максимально можливому диспергуванні матеріалу катоду з метою збільшення питомої поверхні матеріалу. При використанні як катоду пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) величину його питомої поверхні можна ефективно контролювати шляхом вибору температури карбонізації [2, 3]. Постає питання, яким чином вплине такий вибір на перебіг електрохімічних процесів в ЛДС на основі ПВМ та його питомі енергетичні характеристики, що і складає предмет даної роботи.

### 1. Експеримент

Вихідною сировиною для карбонізації були подрібнені механічним способом кісточка абрикосу, поміщені в автоклав, заповнений дистильованою водою. Щільно закритий автоклав поміщався у пічку, де за певної температури одержували вихідний ПВМ.

Гідротермальна карбонізація матеріалу проводилася в діапазоні температур  $T = 873 - 1373$  К (температура змінювалася через кожні 50 К) при тиску водяної пари в межах  $(6 - 8) \cdot 10^5$  Па (відомо, що застосування водяної пари на стадії карбонізації значно збільшує частку виходу летких компонентів вихідної сировини [4]). Детально режими гідротермальної карбонізації вихідної сировини та схема установки для отримання ПВМ описані в [5]. Після термічної обробки отриманий матеріал двічі піддавався механічному перемелюванню.

Катод виготовлявся із суміші досліджуваного активного матеріалу та зв'язуючого компоненту (тефлону) у співвідношенні 96%:4% відповідно. Дані складники механічним способом перемішувалися для отримання однорідної суміші, потім для досягнення пастоподібної консистенції додавався ацетон і отриману пульпу наносили на нікелеву сітку розміром  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup> та підпресовували. Анод виготовляли із літєвої фольги шляхом її напресовування на нікелеву сітку. Після висушування електроди опускалися в розчин електроліту і проводилася герметизація елемента. Як електроліт використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію ( $LiBF_4$ ) в  $\gamma$ -бутиролактоні. Усі операції щодо виготовлення ЛДС проводилися в сухому боксі, осушеному  $P_2O_5$  та заповненому аргоном. Рівноважний електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літєвого електроду порівняння становив 3,2 – 3,4 В. Електрохімічне впровадження йонів літію в ПВМ проводилося в гальваностатичному режимі при густині струму 40 мкА/см<sup>2</sup> (2 мА/г).

Для розрахунку питомої розрядної ємності  $C_n$ , ЛДС використовували формулу

$$C_n = It/m,$$

де  $I$  – розрядний струм,  $t$  – час розряду,  $m$  – маса ПВМ.

Питома енергія  $E_n$  ЛДС визначалася як площа під розрядною кривою  $U = f(C_n)$ .

Потенціодинамічні дослідження ЛДС проводилися з використанням амплітудно-частотного аналізатора Autolab (Голландія) в діапазоні напруг  $3.3 \pm 0.01$  В при температурі 298 К. Швидкість сканування становила 0,5 мВ/с.

### II. Результати експерименту та їх обговорення

#### Гальваностатичні дослідження процесу впровадження йонів літію в ПВМ

Як слідує з результатів експерименту, процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ носить стадійний характер. На розрядних кривих (рис. 1) можна виділити 3-4 ділянки з різним кутом нахилу, на кожній з яких швидкість перебігу електрохімічних процесів є різною. Для всіх матеріалів основна частка розрядної ємності забезпечується при напругах, менших 0,5 В. Цьому процесу відповідає широке майже горизонтальне плато на розрядній кривій. Така поведінка є характерною практично для всіх вуглецевих матеріалів, що використовуються в ЛДС [6-8]. У даному діапазоні напруг відбувається формуванням сполук впровадження типу  $Li_xC$ . На відміну від природного або синтетичного графіту чи сильно упорядкованих вуглецевих матеріалів, для яких ця ділянка додатково розбивається на декілька горизонтальних плато (кожному із них відповідає своя сполука інтеркалювання, а перехід від однієї ділянки до іншої характеризується співіснуванням двофазної системи) [9], для досліджуваних ПВМ спостерігається монотонно спадний профіль цієї ділянки розрядної кривої. Останнє зумовлено тим, що структура ПВМ є сильно розпорядкованою [2] і немає чітких меж переходу від однієї інтеркаляційної сполуки до іншої. Дещо відрізняється характер розрядних кривих при напругах, вище 0,5 В. Для ПВМ, отриманих карбонізацією при температурах 1023 ÷ 1173 К, можна чітко виділити дві ділянки в діапазоні напруг  $2,8 \pm 1,6$  В та  $1,6 \pm 0,5$  В (рис. 1, криві 1 і 3), причому перший діапазон також можна додатково розділити на два (від 2,8 до 2 В і від 2 до 1,6 В). Для ПВМ, карбонізованих при температурах 873 ÷ 973 К і 1223 ÷ 1373 К, провести таке розділення досить важко, оскільки перші три інтервали зливаються в один, що відповідає діапазону напруг  $2,8 \pm 0,5$  В. Цілком очевидно, що така поведінка зумовлена, насамперед, морфологічними особливостями ПВМ. Зокрема, при низьких температурах карбонізації (873 ÷ 973 К) ПВМ володіє розупорядкованою структурою та сильно розвинутою мікропористістю,

тоді як при високих температурах (1223 ÷ 1373 К) питома поверхня матеріалу різко зменшується, відбувається процес ущільнення матеріалу та первинного зародження графітових нанокластерів і шарів [2, 3]. При температурах карбонізації 1023 ÷ 1173 К отримуються вуглеці, які володіють властивостями як перших, так і других ПВМ. Саме така особливість забезпечує найвище значення розрядної ємності даних матеріалів (рис. 1, крива 2).

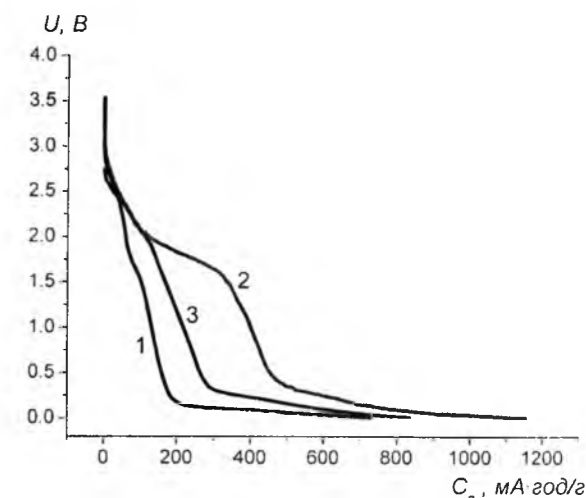


Рис. 1. Розрядні криві ЛДС на основі ПВМ, отриманих при температурах карбонізації 873 (1), 1073 (2) і 1373 К (3).

Із результатів експерименту також слідує (табл. 1), що енергетичні параметри ЛДС немонотонно залежать від температури карбонізації.

Таблиця 1  
Розрядні характеристики ЛДС на основі ПВМ

Температура карбонізації, К	$C_n$ , мА·год/г	$E_n$ , Вт·год/кг
873	730	325
923	800	445
973	866	575
1023	1138	690
1073	1025	779
1123	984	977
1173	593	643
1223	571	500
1273	545	553
1323	877	754
1373	835	547

Найбільшим значенням питомої ємності  $C_n$  володіє електрохімічна система на основі ПВМ, карбонізованого при температурі 1023 К. Проте, за рахунок вищої розрядної напруги максимумом питомої енергії володіє система на основі ПВМ, карбонізованого при температурі 1123 К.

Порівнюючи результати низькотемпературної порометрії [3] із даними табл. 1, можна стверджувати, що не існує чіткої кореляції між величиною розрядної ємності та структурно-морфологічними параметрами ПВМ. Сукупний вплив усіх цих параметрів створює передумови для отримання

якомога більших значень розрядних параметрів.

При дослідженні поведінки пористих електродних матеріалів в різних за природою електролітів (водних чи апротонних) слід враховувати і той факт, що не вся поверхня матеріалу може контактувати з електролітом. У першу чергу це відноситься до зразків з високорозвинутою мікропористою структурою. Тому для таких матеріалів розмір пор та їх розподіл за розмірами є тими факторами, окрім вище названих, які зумовлюють його енергетичну здатність накопичувати йони літію. Для ПВМ спостерігається кореляція між питомою ємністю і середнім розміром пор [3] в інтервалі температур карбонізації  $873 \pm 1123$  К. При підвищенні температури хоча і спостерігається різке збільшення середнього діаметра пор, яке, очевидно, повинно було привести і до збільшення питомої ємності, взаємозв'язок між цими параметрами стає протилежним.

Отже, при таких температурах розмір пор робить менший вплив на енергоємні характеристики ПВМ, ніж величина питомої поверхні і об'єму пор. Виключенням є останні два матеріали, для яких спостерігається збільшення питомої ємності. Основною причиною такої поведінки, на нашу думку, є структурні зміни ПВМ, що відбуваються при високих температурах, а саме, ущільнення вуглецевої матриці, формування мікрообластей із впорядкованою шаруватою структурою (оскільки ПВМ, отримані із твердофазного прекурсору, відносяться до класу твердих вуглецевих матеріалів, то взаємного впорядкування таких областей одна відносно одної не існує) та первинних кластерів графіту.

Проаналізуємо, яку частку від загальної ємності становить величина питомої ємності на початковому етапі впровадження йонів літію  $\epsilon_{\text{поч}} = C_{\text{поч}} / C_n \cdot 100\%$  і на плато  $\epsilon_{\text{плато}} = C_{\text{плато}} / C_n \cdot 100\%$ , де  $C_{\text{поч}}$  – ємність, затрачена в діапазоні напруг  $2,8 \pm 0,5$  В,  $C_{\text{плато}}$  – ємність, затрачена при напругах, менших 0,5 В (табл. 2).

Таблиця 2

Розподіл ємності в ЛДС на основі ПВМ

Температура карбонізації, К	$\epsilon_{\text{поч}}, \%$	$\epsilon_{\text{плато}}, \%$
873	39	61
923	37	63
973	30	70
1023	28	72
1073	45	55
1123	53	47
1173	54	46
1223	52	48
1273	55	45
1323	48	52
1373	34	66

Цілком очевидно, що вибір напруги 0,5 В на розрядній кривій, при якій відбувається перехід від одного розрядного режиму до іншого, є суто умовним, проте така процедура дасть можливість встановити, який із параметрів структури ПВМ (загальна

площа поверхні (поверхня мікропор), об'єм пор (об'єм мікропор) чи середній діаметр пор) вносить максимальний вклад у перебіг електрохімічних процесів у досліджуваних матеріалах.

Проведений аналіз дав можливість встановити, що значення параметра  $\epsilon_{\text{поч}}$  задовільно корелює із величиною питомої поверхні ПВМ [3]. Цей факт вказує на те, що у даному діапазоні напруг основні електрохімічні процеси пов'язані з протіканням реакцій на межі розділу електроліт/ПВМ. На користь цього свідчить і хід розрядної кривої, а саме тангенс кута нахилу, який характеризує швидкість протікання електрохімічної реакції. Зрозуміло, що завдяки високій рухливості йонів в електроліті та відсутності дифузійних обмежень найшвидше будуть відбуватися процеси саме на межі розділу двох фаз. При впровадженні йонів літію в ПВМ останні будуть зазнавати впливу з боку вуглецевої матриці та електростатичної взаємодії з іншими йонами літію. Тому такі процеси будуть протікати в часі повільніше, і їм відповідає майже горизонтальна ділянка на розрядній кривій. Що стосується параметра  $\epsilon_{\text{плато}}$  та інших структурно-морфологічних величин, то чіткого взаємозв'язку між ними не існує. Не спостерігається однозначного взаємозв'язку між даними параметрами і параметром  $\epsilon_{\text{плато}}$ . Логічно припустити, що значення питомої ємності на плато не повинно залежати від величин, що описують властивості поверхні вуглецевого матеріалу, оскільки, як зазначалося вище, перебіг електрохімічних процесів в діапазоні напруг, нижче 0,5 В, пов'язаний із залученням саме мікроструктурної частинки ПВМ, а не їх поверхні. Дійсно, співставляючи температурну залежність  $\epsilon_{\text{плато}}$  (табл. 2) із температурною залежністю розмірів нанокластерів [2], з яких сформовано ПВМ, спостерігаємо відповідність між обома характеристиками. Таким чином, процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ носить стадійний характер. На першому етапі мають місце реакції на межі розділу електрод/електроліт, на другому – впровадження йонів літію в частинки ПВМ.

#### Потенціодинамічний аналіз процесу впровадження йонів літію в ПВМ

Більш детальну інформацію про перебіг електрохімічних процесів у ПВМ можна отримати з використанням методу, який носить назву циклічної вольтамперометрії чи потенціодинамічного аналізу [10]. Даний метод є одним з основних динамічних методів вивчення електродних процесів. За його допомогою отримують інформацію про ємність заряду та розряду, що пройшов через електрохімічну систему, потенціали окисно-відновних реакцій і ступінь оборотності струмоутворюючих реакцій [10].

Згідно результатів проведених досліджень форма вольтамперограм під час першого циклу заряду/розряду ПВМ, отриманих при різних температурах карбонізації, суттєво відрізняється (рис. 2).

Для всіх матеріалів перший розряд ЛДС пов'яза-

ний із декомпозицією розчинника та формуванням на поверхні катодного матеріалу йонно-провідного поверхневого твердотілого шару (ПТШ). Згідно [11], де досліджувався процес інтеркаляції/деінтеркаляції йонів літію у високо орієнтований піролітичний графіт методом циклічної вольтамперометрії, формування плівки ПТШ зумовлене двома процесами: інтеркаляцією сольватованих йонів літію при потенціалах, нижчих за 1 В, та відновлювальним розпадом розчинника на поверхні графітового електроду при менших потенціалах.

У нашому випадку формування ПТШ на поверхні ПВМ підтверджується результатами рентгенодифрактометричного аналізу (дифракційна крива отримана на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 в

Си К $\alpha$ -випромінюванні ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )), згідно якого на дифрактограмі (рис. 3) можна чітко виділити 2 піки в околі  $38,6$  та  $44,9^\circ$ , що відповідають фазі  $LiF$ , яка характеризується кубічною симетрією (просторова група  $Fm\bar{3}m$ ).

Хоча досліджувані нами ПВМ не належать до класу високоорієнтованих графітових матеріалів чи м'яких вуглеців, в яких спостерігається сильне впорядкування графенових шарів, логічно припустити, що процеси впровадження в них йонів літію будуть описуватися такими ж електрохімічними реакціями. Зокрема, на розрядній кривій для матеріалу, отриманого при  $873$  К, спостерігаються два піки в околі напруг  $0,88$  і  $0,57$  В, які майже співпадають з положенням піків на вольтамперо-

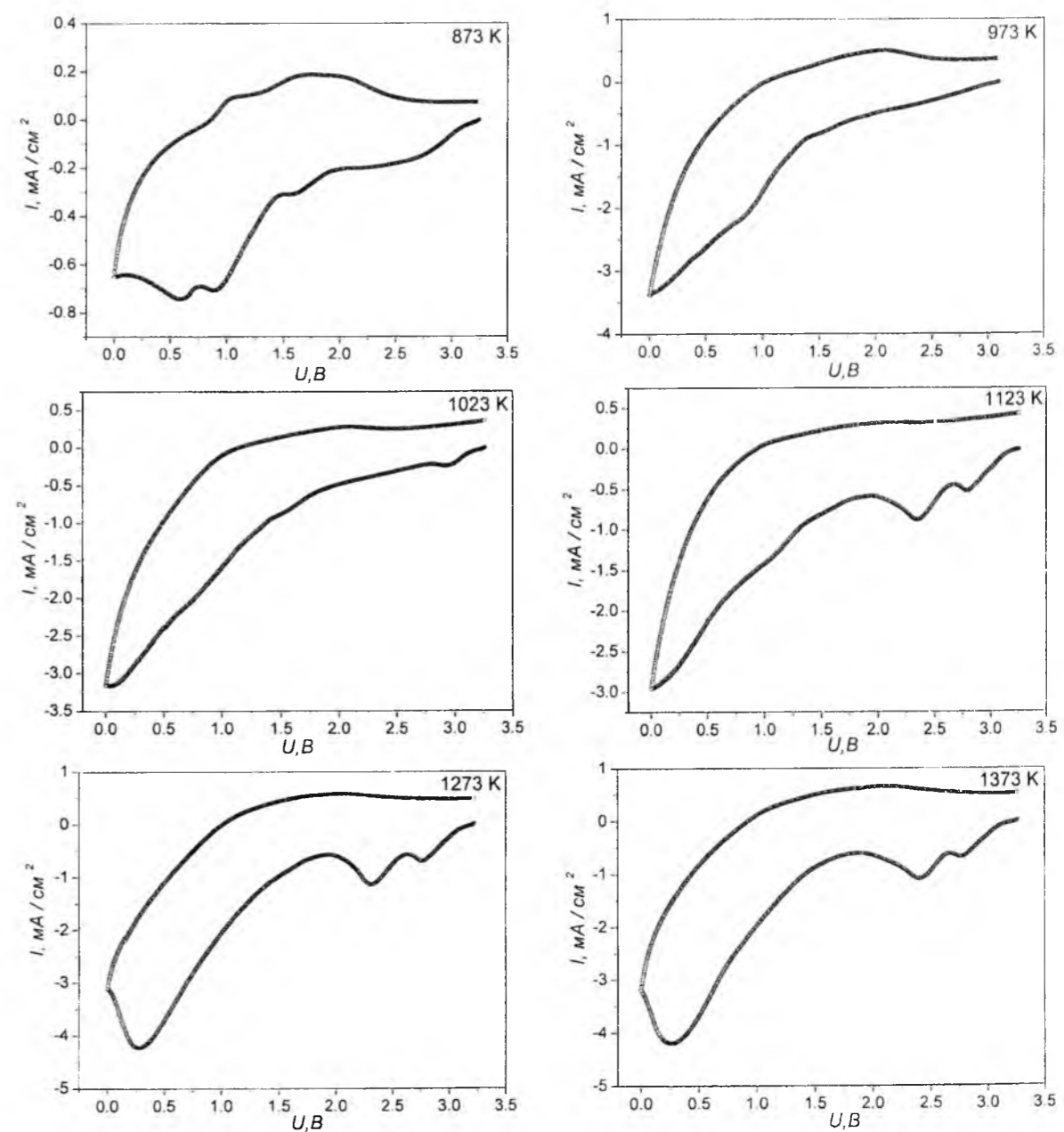


Рис. 2. Вольтамперограми першого циклу заряду/розряду ПВМ, отриманих при різних температурах карбонізації.

грамах, отриманих у роботі [11].

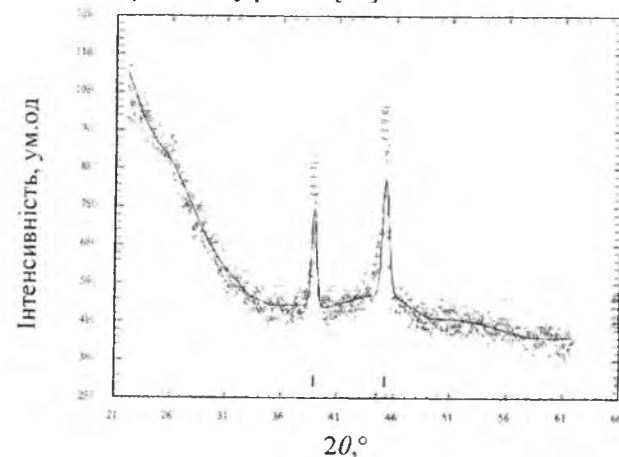


Рис. 3. Рентгенограма ПВМ, інтеркальованого йонами літію.

При збільшенні температури карбонізації до 973 К спостерігається поступове злиття цих піків в один та різке зростання катодного струму при потенціалах, нижче 1 В. Подальший ріст температури карбонізації призводить до появи на катодній кривій незначного за інтенсивністю піку (площею 0,4 мКл) в околі 2,92 В ( $T = 1023$  К), його збільшення (4,6 мКл) ( $T = 1073$  К) та розщеплення на два піки з максимумами при 2,81 і 2,35 В (площа кривих, що відповідають даним пікам становить 6,5 і 30 мКл відповідно) –  $T = 1123$  К. При подальшому зростанні температури положення даних піків практично не міняється, а тільки спостерігається зміна його інтенсивності. Характерним є поява нового достатньо інтенсивного піку в околі 0,3 В (залежно від температури карбонізації площа під ним міняється від 135 до 165 мКл).

Таким чином, структурні та морфологічні зміни ПВМ при збільшенні температури карбонізації знаходять свій відгук на поведінці вольтамперометричних кривих. Виходячи із отриманих результатів, можна запропонувати наступну модель перебігу електрохімічних процесів в системах на основі ПВМ під час першого розряду. Для всіх зразків незалежно від температури карбонізації

спостерігаються два електрохімічні процеси, пов'язані із впровадженням йонів літію в ПВМ та формуванням на його поверхні ПТШ. Формування ПТШ на поверхні ПВМ відбувається у досить широкому інтервалі напруг: для ПВМ, отриманих при  $T < 1023$  К, він починається при напругах, менших 2 В, тоді як для ПВМ, отриманих при  $T \geq 1023$  К вже нижче 3 В починаються з'являтися максимуми на розрядній кривій, що відповідають за цей процес. Виокремити на розрядній кривій ділянку, яка відповідає за електрохімічне впровадження йонів літію і формування сполук впровадження типу  $Li_xC$ , досить важко, оскільки даний процес може збігатися в часі із формуванням ПТШ. Проте, виходячи із даних гальваностатичних досліджень, можна вважати, що процес формування сполук впровадження  $Li_xC$  починається при напругах, менших 0,5 В.

Зауважимо, що процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ носить необоротний характер (рис. 4). На розрядних кривих на другому і третьому циклах не тільки зникають всі піки, але й зменшується кількість перенесеного заряду, який затрачається на протікання електрохімічних процесів в системі (рис. 5, а).

Основними причинами необоротного споживання заряду, на думку авторів [12], є: відновлення функціональних груп, що містяться на поверхні частинок вуглецю в діапазоні напруг  $3 \div 0,8$  В відносно  $Li/Li^+$ , формування ПТШ за рахунок розпаду електроліту в діапазоні напруг  $0,8 \div 0,2$  В та побічні реакції, що протікають поряд із процесам інтеркаляції/деінтеркаляції йонів літію (наприклад, реакції корозії сполуки  $Li_xC_6$ , які вносять свій вклад у ріст плівки ПТШ).

У першу чергу це стосується процесу формування ПТШ, на який при першому розряді затрачається основна частка перенесеного заряду. Зокрема, необоротна ємність після першого циклу становить понад 80 % для всіх ПВМ, тоді як після другого циклу її значення зменшується в середньому до 50 %.

Даний факт вказує на те, що формування пасиваційної плівки не завершується при першому розряді, а відбувається і при наступних циклах.

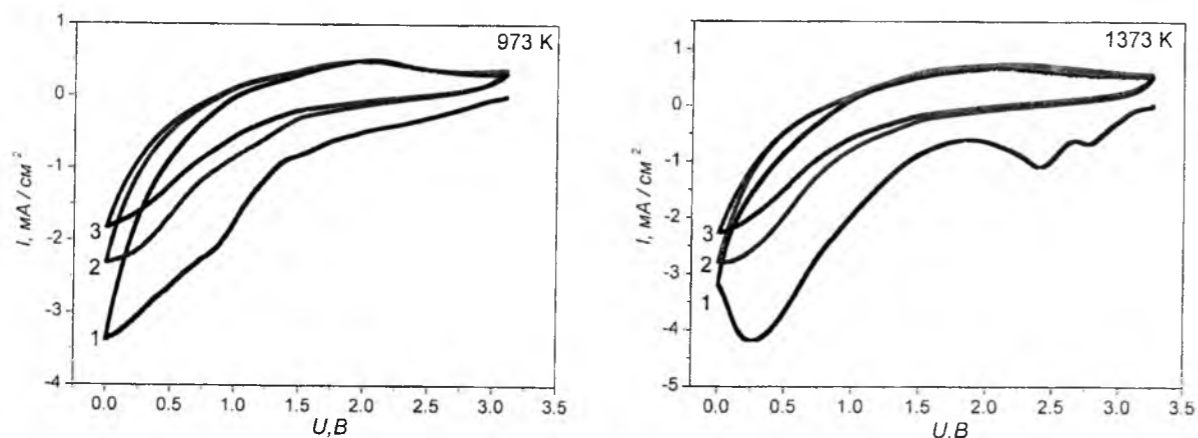


Рис. 4. Вольтамперограми перших трьох циклів заряду / розряду ПВМ (цифра біля кривої вказує номер циклу).

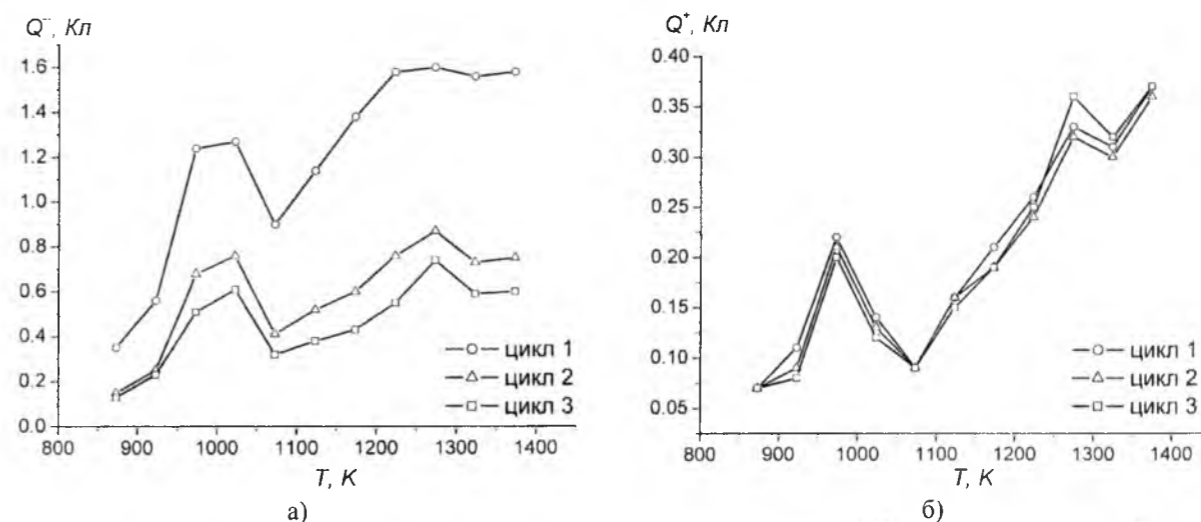


Рис. 5. Величина перенесеного заряду, що пройшов через електрохімічну систему у процесі розряду (а) і заряду (б), як функція температури карбонізації.

Зазначимо, що мінімум необоротної ємності припадає на електрохімічну систему на основі матеріалу, отриманого карбонізацією при 1023 К, що у поєднанні з результатами гальваностатичних досліджень (табл. 1), доводить найбільшу перспективність використання даного матеріалу як електроду для ЛДС.

Що стосується зарядної ємності, то її значення залишається практично незмінним впродовж перших трьох заряд/розрядних циклів (рис. 5, б), що пов'язано із протіканням оборотних електрохімічних процесів типу  $xLi^+ + xe^- + C \rightleftharpoons Li_xC$ .

## Висновки

Проведені дослідження дозволили з'ясувати, що питомі енергетичні параметри ЛДС залежать, в значній мірі, від структури та морфології ПВМ. Максимальним значенням питомої ємності (1138 мА·год/г) володіє електрохімічна система на основі зразка, отриманого при температурі карбонізації 1023 К, для якої основна частка перенесеного заряду (72 %) затрачається на формування сполук впровадження  $Li_xC$ .

З'ясовано, що процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ носить стадійний характер. У діапазоні напруг  $3,3 \div 0,5$  В електро-

хімічні процеси пов'язані з протіканням реакцій на поверхні матеріалу, що призводять до формування ПТШ, який відповідає фазі  $LiF$ , що характеризується кубічною симетрією (просторова група  $Fm\bar{3}m$ ). При напругах, менших 0,5 В, відбувається формування неперервного ряду нестехіометричних сполук впровадження типу  $Li_xC$  згідно реакції  $xLi^+ + xe^- + C \rightarrow Li_xC$ . Значення питомої ємності, затраченої на першому етапі, корелює з величиною питомої поверхні ПВМ, а на другому – із розмірами нанокластерів, з яких сформовано ПВМ.

Формування ПТШ носить необоротний характер (на нього припадає понад 80 % затраченої впродовж першого розряду ємності) і не завершується після першого заряд/розрядного циклу. Незмінність величини зарядної ємності впродовж щонайменше трьох циклів вказує на оборотність процесів, пов'язаних із утворенням сполук впровадження  $Li_xC$ .

**Мандзюк В.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;  
**Яремій І.П.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] И.А. Кедринский, В.Е. Дмитриенко, И.И. Грудянов, Литиевые источники тока (Энергоатомиздат, Москва, 1992).
- [2] В.І. Мандзюк, Ю.О. Кулик, П.І. Нагірна, І.П. Яремій, Фізика і хімія твердого тіла 13 (3), 616 (2012).
- [3] В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Н.І. Нагірна, Б.І. Рачій, Фізична інженерія поверхні 11 (1), 112 (2013).
- [4] М.А. Пименова, Г.К. Ивахнюк, А.О. Шевченко, Исследование влияния кинетики активации на параметры пористой структуры активных углей, Экология, энергетика, экономика. – (СПб. Санкт-Петербургский университет, 176 2000).
- [5] В.І. Мандзюк, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, Фізика і хімія твердого тіла 10 (3), 647 (2009).
- [6] P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr, Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems (CRC Press Taylor & Francis Group, 263, 2010).
- [7] M. Noel, V. Suryanarayanan, J. Power Sources 111, 193 (2002).
- [8] Z. Ogumi, M. Inaba, Carbon anodes, ed. by W. van Schalkwijk and B. Scrosati, Kluwer Academic / Plenum publishers // Advances in lithium-ion batteries. – 2002. – P. 79-101.



- [9] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, J. Electrochem. Soc. 140 (9), 2490 (1993).  
 [10] М.Р. Тарасевич, Е.Д. Серезенко, А.В. Дрибинский, С.В. Шулепов, Электрохимия 22 (2), 188 (1986).  
 [11] S.-K. Jeong, M. Inaba, T. Abe, Z. Ogumi, J. Electrochem. Soc. 148 (9), A989 (2001).  
 [12] P. Novák, F. Joho, M. Lanz, B. Rykart, J.-C. Panitz, D. Alliaata, R. Kötz, O. Haas, J. Power, Sources 97-98, 39 (2001).

PACS: 61.46.Df, 81.05.uf, 72.80.Tm

ISSN 1729-4428

V.I. Mandzyuk, I.P. Yaremiy

**The Electrochemical Insertion of Lithium Ions into Porous Carbon Material**

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,  
[mandzyuk\\_vova@rambler.ru](mailto:mandzyuk_vova@rambler.ru)

The features of electrochemical insertion of lithium ions into porous carbon material (PCM) are explored by galvanostatic discharge and cyclic voltamperometry methods. PCM was obtained by hydrothermal carbonization of plant raw material in temperature interval of 873 ÷ 1373 K. It is found out, that the given process carries a stage character which is accompanied a forming of solid state layer on the PCM particles surface and continuous row of non-stoichiometric insertion compounds  $Li_xC$ .

**Keywords:** porous carbon material, galvanostatic discharge, cyclic voltamperometry, specific capacity, specific energy.

М.М. Кузишин, І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук,  
 Б.І. Рачій, Р.В. Ільницький, Л.О. Мороз

**Електрична провідність  
азотовмісних нанопористих вуглецевих матеріалів**

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
 вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, [myroslav.kuzvshyn@gmail.com](mailto:myroslav.kuzvshyn@gmail.com)

Досліджено залежності електрофізичних характеристик нанопористого вуглецевого матеріалу від ступеня ущільнення його часток. Встановлено, що максимальне значення електричної провідності досягається при тиску 5 МПа. Виявлено, що формування N- і O-сполук на поверхні досліджуваних матеріалів викликає відповідно підвищення і зниження електропровідності. Показано, що модель Друле-Сміта задовільно описує залежність електропровідності від частоти, оскільки вона спричинена пористою структурою матеріалу і функціональними групами на поверхнях щільно упакованих частинок, що викликає розподіл висоти стрибкових бар'єрів для транспорту зарядів, зменшенням часу прискорення та довжини їх вільного пробігу, утворенням діелектричних шарів поверхневими функціональними групами, розривами струмопровідних і формуванням глухих каналів.

**Ключові слова:** нанопористий вуглецевий матеріал, ступінь ущільнення, питома електропровідність, поверхневі функціональні групи.

Стаття поступила до редакції 08.02.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

**Вступ**

Відносна невисока питома електропровідність пористого вуглецевого матеріалу (НВМ) обмежує величину питомої потужності суперконденсаторів (СК), створених на його основі. Як правило, для підвищення величини електропровідності при формуванні електродів використовують електропровідні добавки [1]-[2] (ацетиленова сажа, графіт, струмопровідні полімери), які забезпечують підвід електронів через зовнішнє коло до межі розділу електрод || електроліт, а також встановлюють закономірності утворення умовно нескінчених електропровідних кластерів (каналів) у двокомпонентних сумішах при їхньому змішуванні та компактуванні. Однак, такий підхід не дозволяє в повному обсязі з'ясувати фактори, що впливають на провідність активного матеріалу.

В цілому, електропровідність електродів СК складається з опору складових матеріалу з урахуванням хаотичного чи впорядкованого розташування його складових частинок і опору границь розділу. В рентгеноаморфних вуглецевих матеріалах атоми утворюють здебільшого  $sp^2$ - і  $sp^3$ -гібридизовані зв'язки, в результаті чого вони є поганими провідниками [3]. Електропровідність стиснених частинок вуглецю залежить від їх форми, пористості, середнього розміру частинок, опору та

числа контактів між ними [4]. Внаслідок дії тиску на матеріал формуються струмопровідні канали, які забезпечують протікання електричного струму до межі розділу двох середовищ.

Завдяки своїй простоті та відтворюваності зазвичай для характеристики електричної поведінки провідникових і напівпровідникових порошків використовують метод вимірювання електричної провідності в залежності від тиску пресування [5-7].

Мета даної роботи – дослідити вплив технологічних факторів при отриманні пористого вуглецю та ступеня його ущільнення на його електрофізичні характеристики.

**І. Матеріали та методи дослідження**

Об'єктами дослідження слугували вихідний зразок АС (табл. 1), який отриманий карбонізацією сировини рослинного походження та наступною активацією KOH [2], і N-збагачені зразки нанопористого вуглецю, одержані шляхом хімічної активації матеріалу АС в концентрованій  $HNO_3$  з наступною термічною модифікацією в потоці аргону [8]. Значення насипної густини  $d_0$  отриманих матеріалів подані в табл. 1. Зразки нумерувались відповідно до температури термічної модифікації (табл. 1).

Таблиця 1

Параметри досліджуваних зразків									
Зразок	АС	CN-0	CN-1	CN-2	CN-3	CN-4	CN-5	CN-6	CN-7
$T, ^\circ\text{C}$	-	-	150	250	350	450	550	650	750
$d_0, \text{r/cm}^3$	1,18	1,08	1,02	0,84	0,81	0,79	0,76	0,69	0,65

Установка вимірювання електропровідності порошків схематично зображена на рис. 1. Наважку матеріалу засипали у тefлоновий циліндр і ущільнювали двома мідними електродами діаметром 7,2 мм. Стиснення проводилося за допомогою опорного гвинта, який діяв на руховий поршень. Тиск змінювався з кроком 0,5 МПа в інтервалі 0...8 МПа.

Дослідження електропровідності матеріалу здійснювались за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT100 фірми "ECO CHEMIE" (Нідерланди), укомплектованого програмою FRA-2. Вимірювання дійсної  $Z'$  та уявної  $Z''$  частин комплексного опору ( $Z = Z' - jZ''$ ) проводилось в діапазоні частот  $f = 10^2 \dots 10^5$  Гц при напрузі 1 мВ.

Взявши до уваги геометричні параметри досліджуваних зразків, були розраховані значення питомих опорів згідно рівнянь:  $\rho = \rho' - j\rho''$ , де

$$\rho' = \frac{Z' \cdot S}{l} \quad \text{і} \quad \rho'' = \frac{Z'' \cdot S}{l}$$

– дійсна і уявна частина

комплексного питомого опору,  $l$  і  $S$  – товщина і площа поверхні зразка відповідно [[2]], [[9]].

Комплексна питома електропровідність визначалася із співвідношення:  $\sigma = 1/\rho' = \sigma' + j\rho''\sigma''$ . Були обчислені значення дійсної та уявної частин комплексної питомої електропровідності за параметром  $M = |Z|^2 (S/l)^2$  та формулами:

$$\sigma' = \rho' / M \quad \text{і} \quad \sigma'' = \rho'' / M. \quad (2)$$

Значення повної питомої електропровідності матеріалів знайдені за формулою:

$$\sigma = \sqrt{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2}. \quad (3)$$

Площу поверхні вуглецевих матеріалів визначали

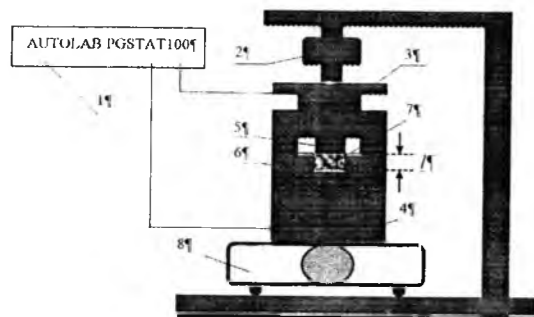


Рис. 1. Експериментальна установка для вимірювання провідності порошків: 1 – вимірювальний комплекс AUTOLAB PGSTAT100; 2 – опорний гвинт; 3 – кришка циліндра пресформи; 4 – тefлоновий циліндр; 5 – руховий поршень; 6 – зразок; 7 – нерухомий поршень; 8 – ваги.

на основі аналізу ізоTERM адсорбції/десорбції азоту при температурі  $-196^\circ\text{C}$ , які отримані на приладі Quantachrome Autosorb. Перед вимірюваннями зразки дегазували при  $180^\circ\text{C}$  протягом 18 год. Величину питомої поверхні  $S_{\text{ВЕТ}}$  ( $\text{m}^2/\text{r}$ ) визначали багатоточковим методом ВЕТ в області ізоТЕРМИ, обмеженої діапазоном відносного тиску  $P/P_0 = 0,050 \dots 0,035$ .

Дослідження структури отриманих зразків проводились на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F. Для растрової електронної мікроскопії зразки монтувались на підкладці, поверхня якої була вкрита тонким шаром епоксидної смоли. Розмір зразків не перевищував  $D = 25$  мм при висоті 10 мм. Зображення реєстрували у режимі вторинних електронів при збільшенні  $\times 1000$ , прискореній напрузі 20 кВ і струмі пучка 7 нА при тиску не більшому за  $10^{-8}$  Па. Відстань від джерела електронів до поверхні зразка становила 300 мм.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

На основі ізоTERM адсорбції/десорбції азоту, були отримані характеристики поверхні та пористої структури вуглецевих матеріалів до та після хімічної активації (табл. 2). При обробці вихідного матеріалу АС азотною кислотою питома площі поверхні зменшується (матеріал CN-0), в результаті формування поверхневих функціональних груп [[8]]. Після термічної обробки при температурах  $T \leq 450^\circ\text{C}$  спостерігається збільшення питомої поверхні вуглецевих зразків (CN-1...CN-4), що

Таблиця 2

Фізичні характеристики НВМ			
Зразок	$S_{\text{total}}, \text{M}^2/\text{r}$	$S_{\text{micro}}, \text{M}^2/\text{r}$	$S_{\text{meso}}, \text{M}^2/\text{r}$
АС	1257	1230	27
CN-0	1158	1130	27
CN-1	1197	1170	26
CN-2	1251	1219	31
CN-3	1308	1278	30
CN-4	1339	1303	36
CN-5	1329	1299	30
CN-6	1292	1261	31
CN-7	1237	1203	33

зумовлено видаленням певної кількості поверхневих функціональних груп з поверхні матеріалу. Подальше збільшення температури (CN-5...CN-7) викликає зменшення пористості матеріалу, що, можливо, відбувається внаслідок вигорання вуглецевого матеріалу за участю О-гетероатомів.

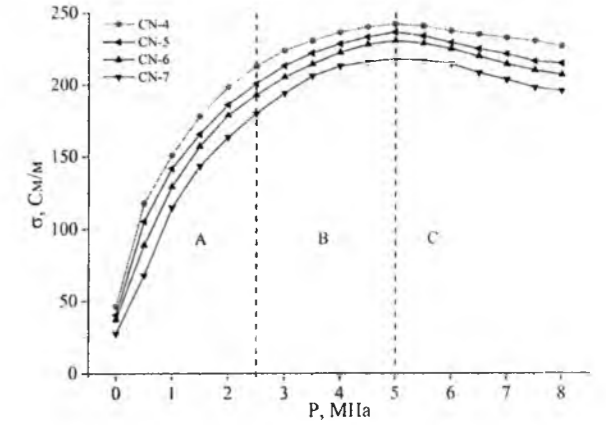
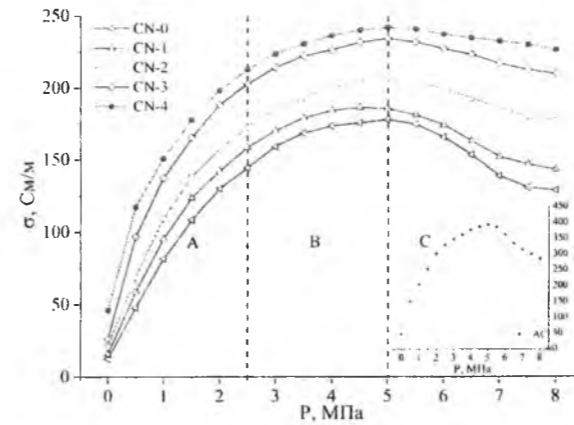


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності НВМ від тиску пресування.

Залежність питомої електропровідності зразків від прикладеного тиску представлена на рис. 2. В загальному випадку хід кривої можна умовно поділити на три частини А, В, С [2], [10].

На початкових стадіях стиснення (ділянка А) відбувається ущільнення каркасу структури і зменшення його пористості. В цьому випадку загальний опір складається з опору границь між частинками, їх внутрішнього опору та опору порожнин, які сильно залежать від відстані між частинками [[2]]. Формування струмопровідних каналів відбувається за рахунок зростання кількості та щільності контактів між близько розташованими частинками [[11]].

В результаті стиску матеріалу (ділянка В) крім переорієнтації вуглецевих часток мають місце пластичні деформації, як призводять до звуження проміжків між частинками і зростання міжконтактної поверхні. Внаслідок деформації матеріалу збільшуються внутрішні напруги, практично можна знехтувати опором проміжків між частинками, зростає кількість і площа контактних поверхонь. В цьому випадку загальна електропровідність спресованого матеріалу складається з суми електричних провідностей кожної частинки НВМ та електропровідності контакту між ними, яка залежить від природи і кількості контактуючих частинок, площі контактної поверхні, її морфології, хімічного складу та тиску.

Характер зміни питомої електропровідності даних зразків в діапазоні тисків  $P = 0 \dots 5$  МПа, описується рівнянням Холма [[4]], яке пояснює збільшення провідності з ростом тиску і встановлює механізм деформації матеріалу:

$$\sigma = \alpha P^\beta, \quad (4)$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  – константи. Коефіцієнт  $\alpha$  залежить від провідності і розміру частинок, наявності поверхневих функціональних груп. Проте для випадку вуглецевих матеріалів  $\alpha$  не дозволяє однозначно встановити чинники, які впливають на електропровідність матеріалу. Показник  $\beta$  дає можливість з'ясувати вид деформації, внаслідок якої зростає кількість і площа контактів між частинками

вуглецю. Значення  $\beta \approx 0,5$  вказує на пружну, а  $\beta \approx 0,33$  – на пластичну деформацію матеріалу. Це рівняння було використане для наближення експериментальних даних у межах від 0...5 МПа (рис. 2), отримані значення коефіцієнтів  $\alpha$  і  $\beta$  подані в табл. 3. Відносна похибка  $\epsilon$  не перевищувала 10%.

При тисках  $P > 5$  МПа досягається критичний рівень внутрішніх напружень (ділянка С), що може порушити цілісність структури частинок [[10]]. Деформування матеріалів набуває переважно пластичного характеру. Внаслідок цього зростає контактний опір, що спричинено збільшенням кількості контактуючих поверхонь роздрібнених часток матеріалу [[12]]. Цей ефект особливо виражений для зразків АС і CN-0, середній розмір частинок яких становить 10 та 8 мкм відповідно (рис. 3). Звідси випливає, що падіння електропровідності зумовлене руйнуванням малих часток вуглецю, а значить – зростанням контактного опору. Наступне зростання температури термічної активації може викликати спікання часток і зміцнення каркасу матеріалу. Так, середній розмір агломераций в CN-4 становить 20...25 мкм (рис. 3). Завдяки цьому спостерігається незначне зменшення питомої електропровідності, оскільки зростає довжина вільного пробігу електронів, а тиски, що діють на матеріал, недостатні для утворення великої кількості контактних поверхонь. Аналогічна поведінка характерна для зразків CN-5...CN-7. З цього слідує, що при  $T > 723$  К агломерація не відбувається.

Окрім тиску, що прикладається для ущільнення матеріалу, на питомі енергетичні параметри НВМ впливає обробка вихідної сировини, наявність на поверхні різних функціональних груп, їх хімічний склад та пористість [[10]], [[11]], [[9]]. Великі значення питомої електропровідності, які спостерігаються для зразка АС (рис. 2), викликані тунелюванням електронів між частинками матеріалу. Цей ефект доводить, що на поверхні даного зразка практично відсутні поверхневі функціональні групи, а атоми вуглецю утворюють  $sp^2$ -гібризовані зв'язки з делокалізованими електронами ( $\pi$  орбіталі),



Рис. 3. Мікроструктура поверхні зразків АС, CN-0 і CN-4.

які можуть вільно рухатись по всій структурі матеріалу [[13]]. Однак, зразок АС не дозволяє отримати максимальні питомі енергетичні

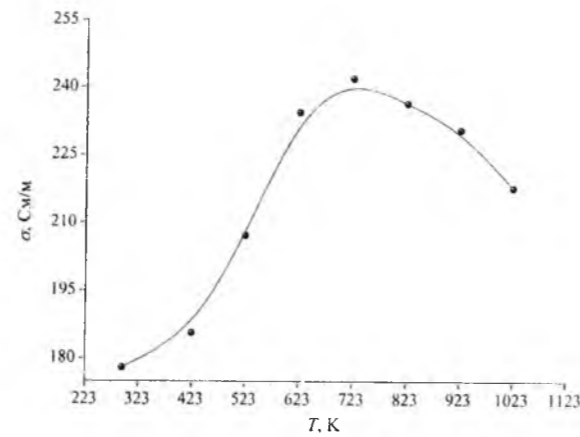


Рис. 4. Мікроструктура поверхні зразків АС, CN-0 і CN-4.

характеристики СК, оскільки матеріал електрода повинен володіти оптимальним співвідношенням між електричною провідністю та питомою ємністю [[3]].

Хімічна модифікація НВМ концентрованою азотною кислотою викликає формування на його поверхні амідних, пірольних, піридинних N-сполук та гідроксильних, карбоксильних, кетон-хеноних O-гетероструктур, які збільшують ємнісні характеристики СК за рахунок псевдоємності [[8]]. Проте, поряд з цим спостерігається зменшення значення питомої електропровідності для N-збагачених зразків з 393,6 до 178,0 См/м (табл. 3).

Залежність питомої електропровідності НВМ від температури термічної активації при тиску пресування 5 МПа зображено на рис. 4. Пік питомої електропровідності спостерігається при температурі 723 К, що викликано розкладанням гідроксильних і карбоксильних сполук кисню. Оскільки відомо [[8]], що сполуки кисню погіршують провідні характеристики матеріалів. Крім того, формування і збільшення кількості пірольних, піридинних, амідних і амінних сполук азоту на поверхні зразків CN-1...CN-4 призводить до покращення їх електричних властивостей [[14]].

В процесі формування пор та порожнин відбуваються розриви та утворення «глухих» струмопровідних каналів, як наслідок – зростає внутрішній опір частинок. Варто вказати, що для N-модифікованих зразків зміни питомої поверхні

корелюються зі змінами їх питомої електропровідності (табл. 3).

Додаткову інформацію про електричні властивості досліджуваних НВМ можна одержати з залежності електропровідності від частоти  $\sigma(f)$ , отриманої методом імпедансної спектроскопії. В цих експериментах для уникнення руйнування матеріалу дослідження проводили при тиску 5 МПа, що відповідає максимальним значенням питомої електричної провідності і при цьому можна знехтувати опором повітряних проміжків між частинками.

Результати вимірювання залежності повного електричного опору від частоти наведені в напівлогарифмічних координатах (рис. 5). В даній роботі дослідження проводили у низькочастотному інтервалі, для якого частотна залежність електропровідності може відповідати особливостям розподілу стрибкових бар'єрів між провідними областями. Вуглецевим матеріалам притаманні електропровідні сітки з дублюючими ланцюжками фізично зв'язаних частинок, що пояснює відсутність частотної залежності повної електропровідності в діапазоні  $f = 10^{-2} \dots 1389,5$  Гц [[15]]. Для всіх зразків властива ємнісна поведінка питомої електропровідності  $\sigma$  при підвищенні частоти  $f > 1389,5$  Гц, яка властива для систем з вільними електронами і характеризується відносно малим питомим опором [[16]]. Ця аномальна частотна залежність  $\sigma(f)$  поки що залишається незрозумілою і це питання потребує більш детального подальшого вивчення.

Виникнення дисперсії імпедансу в області  $f \leq 10^5$  Гц можливе внаслідок залежності глибини проникнення поля в зразок (скін-ефект). Іншою причиною даного явища може бути максвелівська релаксація, яка спостерігається при умові  $\omega \sim 1/\tau_m$ , що здебільшого характерно для напівпровідників, для яких час релаксації  $\tau_m$  може приймати досить широкий діапазон значень [[17]]. Іншим джерелом частотної залежності  $\sigma(f)$  є виникнення колективних збуджень хвильового типу густини

зарядів у дрібнодисперсних системах [[18]], [[19]]. Крім того пориста структура вуглецевих зразків призводить до делокалізації носіїв заряду.

Частотна поведінка комплексного значення електропровідності  $\bar{\sigma}(\omega)$  наноструктурних матеріалів описується за допомогою моделі Друде-Сміта [[20]]:

$$\bar{\sigma}(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \left[ 1 + \sum_i \frac{c_i}{(1 - i\omega\tau)^i} \right], \quad (5)$$

де  $\tau$  – час релаксації (час між зіткненнями між двома подіями розсіювання),  $\sigma_0 = \pi f_p^2 \tau$ ,  $f_p$  – плазмова частота,  $c_i$  - коефіцієнт, який характеризує напрям і енергію носія заряду після  $j$ -ого зіткнення. Модель Друде-Сміта описує ізотропне розсіювання в системі з вільними електронами. При плазмовій частоті відбувається перехід електричних властивостей провідник-діелектрик. Важливим фактором для пояснення електрон-фононої взаємодії є час релаксації. Слід вказати, що величина  $\tau \approx 10^{-5}$  с для даних вуглецевих систем становить на кілька порядків менше, ніж час релаксації ( $10^{-13} \dots 10^{-15}$  с) для розсіювання вільних електронів, яке зазвичай відбувається в оптичному діапазоні частот (табл. 3).

Порошок нанопористого вуглецю можна розглядати як ізольовані частинки металів. Змінне електричне поле спричиняє поляризацію цих частинок, що призводить до зміщення плазмової частоти в діапазон нижчих частот у результаті резонансу Максвелла-Гарнетта [[21]]. Причина такої поведінки полягає в тому, що носії заряду можуть вільно переміщатися в обмеженому діапазоні або виконувати коливання відносно їх середнього положення, в зв'язку з чим електронні хмари сусідніх атомів можуть безпосередньо перекриватись, забезпечуючи безперервний рух зарядів [[22]]. Зменшення електропровідності на частотах вище плазмової  $f_p = 1389,5$  Гц викликано зменшенням часу прискорення носіїв заряду, який залежить від низки факторів. По-перше, формування пористої структури матеріалу і функціональних груп на поверхнях щільно розміщених частинок спричиняє розподіл висоти стрибкових бар'єрів для транспорту зарядів (тунелювання). По-друге, довжина вільного пробігу електронів скорочується в результаті утворення діелектричних шарів гетероатомами кисню, розривів струмопровідних і формування глухих каналів.

Як видно з рис. 5, в області частот  $f \geq f_p$  N-збагачені матеріали в порівнянні з вихідним зразком характеризуються зменшенням дисперсії електричної провідності. В процесі синтезу на їх поверхні формуються N- і O-сполуки, які покращують напівпровідникові властивості. Ймовірно, кривизна цієї ділянки залежить від кількості цих сполук, що фактично дозволяє якісно оцінити хімічний склад поверхні НВМ. Для зручності можна використати відсоткове зменшення питомої електропровідності з частотою, яке визначається за формулою:

$$\delta\sigma = \frac{\sigma_0 - \sigma(\omega)}{\sigma_0} \cdot 100\%, \quad (6)$$

Електрофізичні параметри вуглецевих матеріалів

Таблиця 3

Зразок	$P = 5 \text{ МПа}$		Параметри наближення рівняння Холма			$\tau_s, 10^{-5} \text{ с}$	$\delta\sigma, \%$
	$d, \text{ кг/м}^3$	$\sigma, \text{ См/м}$	$\alpha$	$\beta$	$\epsilon, \%$		
АС	2237	393,6	216,77	0,40	10,0	6,50	41
CN-0	1842	178,0	87,68	0,46	5,0	2,93	11
CN-1	1783	185,6	120,91	0,43	5,6	3,07	16
CN-2	1708	207,2	112,99	0,41	5,7	3,43	19
CN-3	1623	234,4	141,05	0,35	6,2	3,86	20
CN-4	1548	242,0	155,76	0,30	8,5	3,98	21
CN-5	1483	236,5	143,70	0,33	7,4	3,87	22
CN-6	1336	230,6	131,96	0,38	7,3	3,81	23
CN-7	1275	217,8	113,33	0,43	6,7	3,60	26

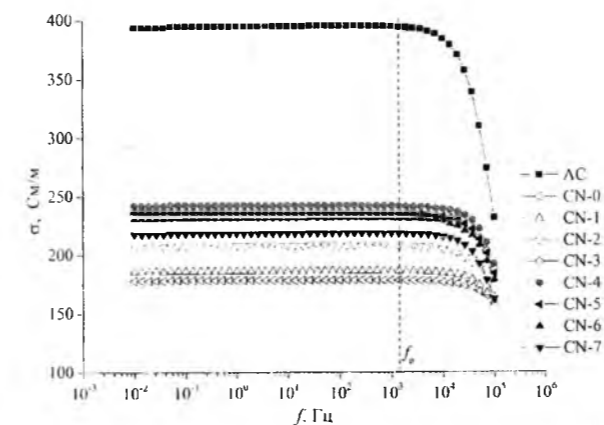


Рис. 5. Частотні залежності повної електропровідності

де  $\sigma_0$  і  $\sigma(\omega)$  – величини питомої електричної провідності, значення яких вибрані при частотах  $10^{-2}$  Гц, що відповідає провідності при постійному струмі, і  $10^5$  Гц відповідно. Наприклад, для зразка CN-1, на поверхні якого зосереджені N- і O-сполуки, зміна питомої електропровідності  $\delta\sigma$  складає 11%. Підвищення температури активації призводить до збільшення  $\delta\sigma$  (табл.3), тобто до посилення металічних властивостей. Для зразка CN-7, який після термічної активації при  $T=1023$  К характеризується в основному гетероатоми азоту, це значення становить 26%.

## Висновки

Виявлено, що максимальні значення провідності  $\sigma = 242$  См/м азотовмісного НВМ досягаються при тиску 5 МПа.

Хімічна модифікація викликає подрібнення матеріалу і продукує формування O-гетеросполук на поверхні зразків, що спричиняє зменшення величини питомої електропровідності з 393,6 (зразок АС) до 178,0 См/м (зразок CN-0). Крім того, термічна активація сприяє підвищенню електропровідності НВМ на 30%, що зумовлено розкладанням гідроксильних і карбоксильних груп та зростанням кількості сполук азоту.

Встановлено, що нелінійну залежність електропровідності від частоти можна описати моделлю Друде-Сміта, яка справелива для ізотропного розсіювання в системі з вільними електронами. Така поведінка спричинена пористою структурою матеріалу і функціональними групами на поверхнях щільно розміщених частинок, що викликає розподіл висоти стрибкових бар'єрів для транспорту зарядів, зменшенням часу прискорення та довжини їх вільного пробігу, утворенням діелектричних шарів поверхневими функціональними групами, розривами струмопровідних і формуванням глухих каналів.

*Кузишин М.М.* – н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
*Остафійчук Б.К.* – д.ф.-м.н., професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
*Будзуляк І.М.* – д.ф.-м.н., професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
*Рачій Б.І.* – к.ф.-м.н., с.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
*Ільницький Р.В.* – к.ф.-м.н., доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
*Мороз Л.О.* – к.т.н., м.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] O.I. Stelmakh, L.Yu. Matzui, L.L. Vovchenko, *Physics and Chemistry of Solid State*, 8(2), 408 (2007).
- [2] B.K. Ostafiychuk, S.L. Revo, M.M. Kuzyshyn, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, *Physics and Chemistry of Solid State*, 14(4), 734 (2013).
- [3] B.I. Rachiy, IX International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2007), 2, p. 244.
- [4] R. Holm. *Electric Contacts: theory and application*. – 4th ed. (Springer, Hamburg, 2000).
- [5] K.J. Euler, R. Kirchhof, H. Metzendorf, *Materials Chemistry*, 4(4), 611 (1979).
- [6] A. Espinola, M. Mourente, M. Salles, A. Pinto, *Carbon*, 24, 337 (1986).
- [7] A. Celzard, J.F. Mareche, F. Payot, G. Furdin, *Carbon*, 40, 2801 (2002).
- [8] B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, M.M. Kuzyshyn, B.I. Rachiy, R.A. Zatorskiy, R.P. Lisovski, V.I. Mandzyuk, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 5(3), 03049 (2013).
- [9] M.H. Abdullah, A.N. Yusoff, *Journal of Alloys and Compounds*, 233, 129 (1996).
- [10] K.J. Euler, *Journal of Power Sources*, 3(2), 117 (1978).
- [11] N. Probst, E. Grivei, *Carbon*, 40, 201 (2002).
- [12] B. Marinhoa, M. Ghislandia, E. Tkalyac, C.E. Koningc, G. Witha, *Powder Technology*, 221, 351 (2012).
- [13] D. Sebastian, A.G. Ruiz, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lazaro, *Journal of Materials Science*, 48(4), 1423 (2013).
- [14] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Houshmand, A. Shamiri, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89, 143 (2010).
- [15] М. Лебовка, А. Гончарук, Ю. Бойко, Л. Лисецький, Г. Пучковська, Т. Гаврилко, Я. Бара, М. Дрозд, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 7(3), 701 (2009).
- [16] R.N. Bhowmik, *Materials Research Express*, 1, 015903 (2014).
- [17] П.Т. Орешкин, *Физика полупроводников и диэлектриков* (Высшая школа, Москва, 1977).
- [18] А.А. Волков, Б.П. Горшунов, Г.В. Козлов. *Труды ИОФАН*, 25, 112 (1990).
- [19] D. Staresinic, K. Biljakovic, N.I. Baklanov, S.V. Zaitsev-Zotov, *Ferroelectrics*, 176, 335 (1996).
- [20] N.V. Smith, *Physical Review B*, 64, 155106, (2001).
- [21] M. Hövel, B. Gompf, M. Dressel. *Thin Solid Films*, 519, 2955 (2011).
- [22] J.B. Goodenough, *Physical Review*, 117 (6), 1442 (1960).

M.M. Kuzyshyn, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy,  
R.V. Ilnytsky, L.O. Moroz

## Electrical Conductivity of Nitrogen-Containing Nanoporous Carbon Materials

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Street, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine,  
 myroslav.kuzvshyn@gmail.com*

Dependence of electro-physical characteristics of nanoporous carbon material on the degree of compaction its elements have been investigated. It is ascertained that maximum electrical conductivity occurs with the pressure of 5 MPa. It is also detected, that forming of N- and O- compounds on the surface of materials, we have examined, causes according rise or reduction of conductivity. There well seen, that the Drude-Smith model satisfactorily describes dependence of the electrical conductivity on frequency, thus it caused by porous structure of the material and by functional groups on the surface of closely packed particles. It brings to distribution of step block levels for transportation of charges. So, the time of their acceleration and length of their free path reduced: surface functional groups create dielectric layers: conductive channels become broken, and form irredundant ones.

**Keywords:** nanoporous carbon material, degree of compaction, specific electrical conductivity, surface functional groups



PACS 2010: 68.70.+W, 68.35.BJ, 81.05.PJ, 64.75.ST, 68.37.HK, 68.37.PS

ISSN 1729-4428

I.P. Studenyak<sup>1</sup>, Yu.Yu. Neimet<sup>1</sup>, Y.Y. Rati<sup>1</sup>, O.Ye. Petrachenkov<sup>1</sup>, A.M. Solomon<sup>2</sup>,  
S. Kökényesi<sup>3</sup>, L. Daróci<sup>3</sup>, R. Bogdán<sup>3</sup>

## Deposition and Structure $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$ Thin Films

<sup>1</sup>Department of Applied Physics, Faculty of Physics, Uzhhorod National University, 3 Narodna Sq., 88000 Uzhhorod, Ukraine, tel. +380(3122)32012, e-mail: studenyak@univ.uzh.edu.ua

<sup>2</sup>Institute of Electron Physics, 21 Universitetska St., 88017 Uzhhorod, Ukraine, tel. +380(312)643524, fax +380(312)643650, e-mail: iep@iep.org.ua

<sup>3</sup>Department of Experimental Physics, Faculty of Science and Technology, University of Debrecen, 18 a Bem Sq., 4026 Debrecen, Hungary, tel. +36(52)316012, e-mail: kiki@science.unideb.hu

Thin  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  chalcogenide films were deposited upon a quartz substrate by rapid thermal evaporation. Structural studies of the as-deposited and annealed films were performed using scanning electron and atomic force microscopies. Surfaces of all the films were found to be covered with Ag-rich crystalline cone-shaped micrometer sized whiskers. Thermal annealing of the films at 50°C and 100°C for 1 h in vacuum is shown to cause a mechanical deformation of part of the whiskers and their detachment from the base film surface. Pronounced crystalline silver and  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S peaks were observed in the XRD patterns of the as-deposited and annealed thin films, respectively. Optical transmission spectra of the fresh and annealed films investigated at room temperature show a considerable increase of transmittance for the last ones.

**Keywords:** thin film, SEM, AFM, whiskers.

Стаття поступила до редакції 12.02.2014; прийнята до друку 15.06.2014

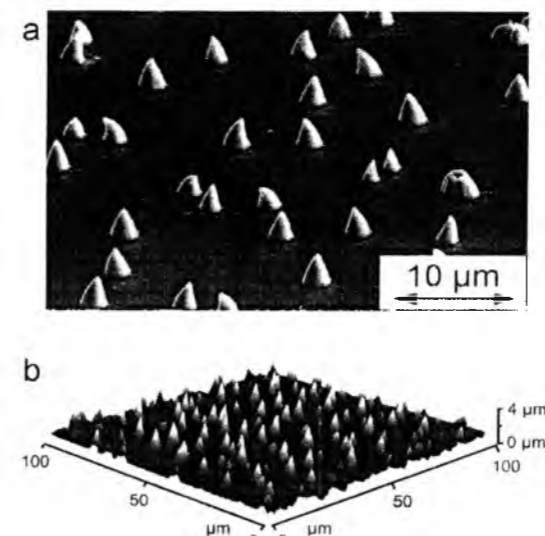
## Introduction

A wide variety of conductive, semiconductor, and insulating thin films can be prepared by physical vapour deposition (PVD) techniques including direct vacuum evaporation, sputtering, and ion plating. They are used as active or passive components in various devices for microelectronics, optics, micromechanics, and other advanced technologies [1]. PVD thin films should be tightly adherent to the substrate surface to ensure performance and reliability of devices. Usually, PVD thin films prepared under appropriate conditions are firmly bonded to thick substrates. As a result, any change in length along the film plane, which is not matched, will generate a stress in the film. Excessive stresses in thin films may cause defect formation and delamination at the film-substrate interface, mechanical damage in the film (film fracture), adhesion failures, and defect formation in the substrate. Elimination and release of stress can also cause formation of hillocks, whiskers, holes, and other defects which affect physical properties of the films [1].

Whisker structures, discovered rather long ago [2], can be formed on the basis of an amorphous or crystalline material. A monocrystalline whisker is a filament of material that is structured as a single, defect-free crystal. Well-known techniques for obtaining whiskers are vapour-liquid-solid (VLS) method [2], plasma-assisted growth [3], thermal evaporation [4],

metal-catalyzed molecular beam epitaxy [5], electrospinning [6], etc. Although the number of reports describing the growth of novel quasi-one-dimensional structures has increased rapidly over the last decade, fundamental understanding of their formation is still limited. One of the main applications of such whiskers is sensing based on changes in the proximity of the active material, which leads to changes in its electrical or optical properties. In most cases interaction between adsorbed species is responsible for these effects [7]. In the recent years biosensors, gas detectors, and devices for various energy storage and conversion applications using whiskers are being developed.

In the present paper, we report on the formation of crystalline Ag-containing whiskers from an Ag-As-S chalcogenide composite material using simple thermal evaporation technique on a cold substrate. Ag-doped Ag-As-S chalcogenide glasses and films have found many current and potential applications, such as solid electrolytes for batteries, electrochemical sensors, photoresists, optical waveguides, diffraction elements, Fresnel lenses, optical recording materials, surface patterns for different applications, formed by a laser beam, and other optical and optoelectronic elements [8]. Recently we have demonstrated high values of electrical (mostly ionic) conductivity in superionic  $Ag_3AsS_3$ - $As_2S_3$  glasses and composites [9, 10]. This, in combination with a strong photosensitivity, attracts a great interest towards



**Fig. 1.** Tilted SEM (a) and AFM (b) images of as-deposited composite  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin film. fabrication and studies of  $Ag_3AsS_3$ - $As_2S_3$  thin films.

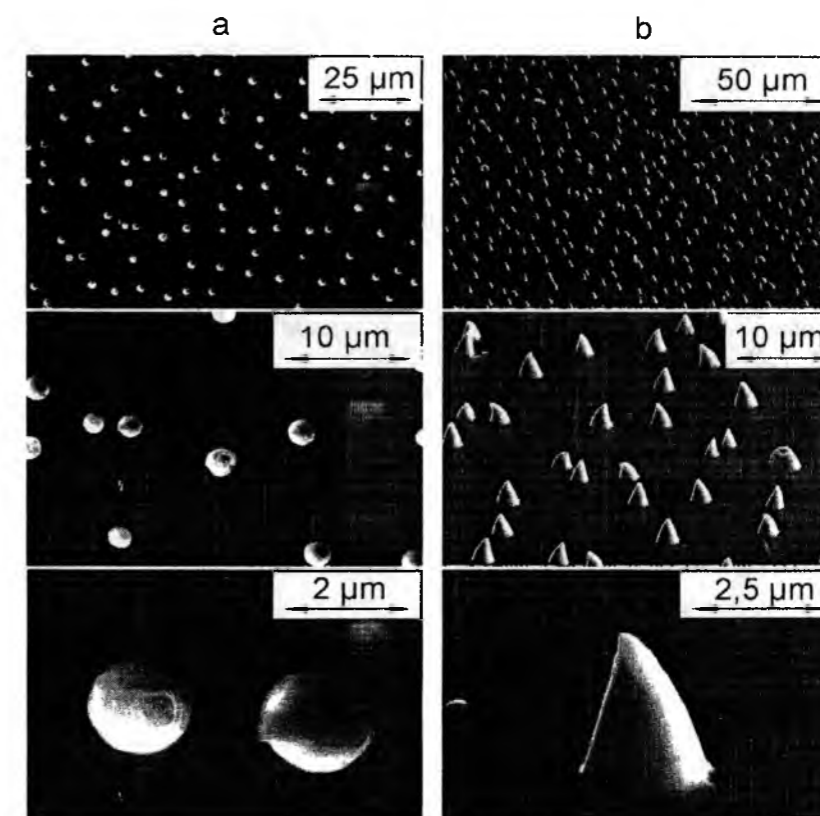
## I. Experimental

Synthesis of  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  composite material which consists of crystalline  $Ag_3AsS_3$  and glassy  $As_2S_3$  [10] was carried out at a temperature of 700°C for 24 h with subsequent melt homogenization for

72 h. Thin  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  films were prepared by rapid thermal evaporation from the corresponding composite material at near 1350°C in vacuum ( $3 \times 10^{-3}$  Pa) using a VU-2M setup. The composite material was initially placed in a perforated tantalum evaporator for preventing the material falling out onto a glass substrate kept at room temperature. The film thickness was measured using an Ambios Stylus Profiler XP-1 profilometer. X-ray studies were performed using a DRON-3 diffractometer (conventional  $\theta - 2\theta$  scanning technique, Bragg angle  $2\theta$  ranging from 10 to 60°, Cu  $K_\alpha$  Ni filtered radiation). Structural properties of the thin films under investigation were studied using scanning electron microscopy (SEM: Hitachi S-4300) and atomic force microscopy (AFM: Nanoscope Dimension 3100). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was used to ensure the film chemical composition. Annealing was performed for 1 h at 50°C and 100°C in vacuum. Optical transmission spectra  $T(\lambda)$  of the thin films were studied at room temperature using a MDR-3 grating monochromator.

## II. Results and discussion

Analyzed by SEM and AFM, a characteristic surface view of  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin films is given in Fig. 1. Microscopy studies revealed the presence of cone-shaped whiskers on the top of a fresh evaporated film surface. The average height of the whiskers is found to be 2.5  $\mu$ m which is well seen from the AFM image in



**Fig. 2.** Scaled SEM images of as-deposited composite  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin films: top (a) and tilted (b) view of the surface.

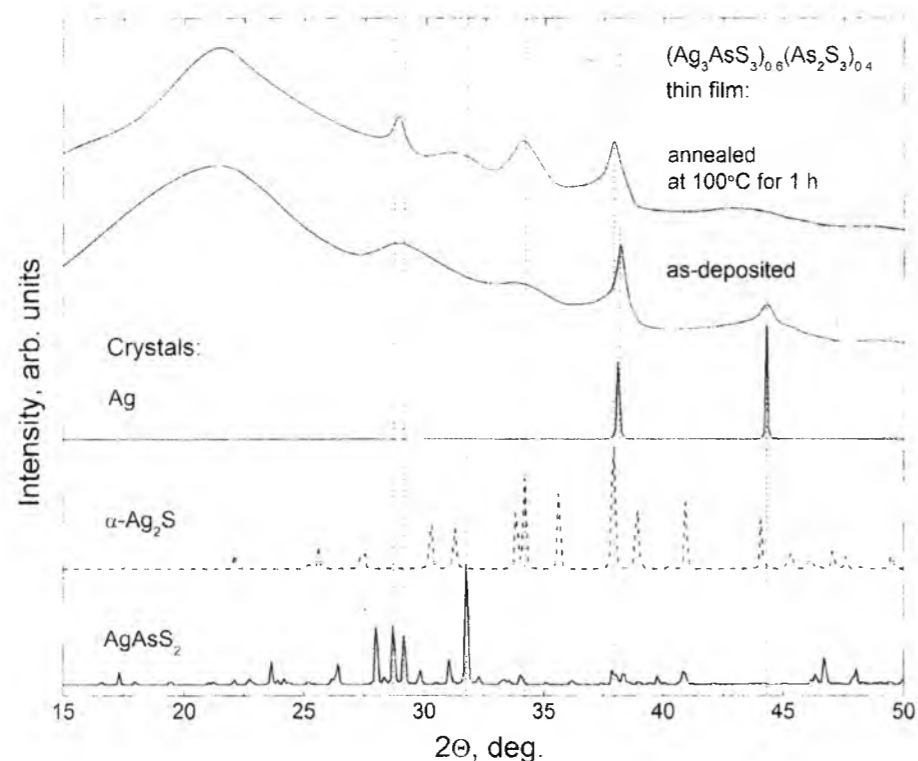


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of as-deposited and 100°C 1 h annealed composite  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin films.

Fig. 1, b, and is also confirmed by the profilometer. As estimated by the profilometer, the thickness of the base film layer is about 0.5  $\mu\text{m}$ . Meanwhile, the average base diameter of the cones is about 2  $\mu\text{m}$ . This value is in a good agreement with the detailed SEM study of the film under investigation. The average aspect ratio (height over diameter) of the whiskers was estimated from the Fig. 1 and found to be 1.2. This fact obviously prejudices the cone-like structures obtained at the  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin film surface to be called whiskers in a strict way of its definition, as far as generally whiskers have the aspect ratio of the order of hundreds. Nevertheless, we call the obtained cones as whiskers in order to point out the similarity between them, as well as to simplify the description of the thin film properties. The images of the fresh as-deposited film obtained by SEM at different scales are shown in Fig. 2. Top (Fig. 2, a) and tilted (Fig. 2, b) views of the film surface give a better understanding of the  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin film surface formed from the composite material at the above evaporation conditions. Top view image (Fig. 2, a) helped to estimate the average density of the cones at the surface of the film which equals approximately 14000 per  $\text{mm}^2$  (0.014 per  $\mu\text{m}^2$ ).

Recently we reported on the nanocrystalline layer which appeared on the bulk  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  composite surface after it had been heated to 450 K [9]. Simultaneously, this material was found to be phase separated, or, more exactly, having smithite ( $AgAsS_2$ ) crystalline inclusions in the amorphous  $As_2S_3$  matrix [10]. Hence, it is obvious that quick high temperature evaporation of the  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  composite results in the phase segregation.

Figure 3 shows X-ray diffraction patterns of the fresh

and annealed  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin films. The presence of local maxima at the patterns shows that both studied thin films very likely have crystalline inclusions in their structures. Comparing the crystalline patterns of silver, high-temperature  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , and smithite ( $AgAsS_2$ ) crystals with the obtained XRD patterns of thin films under investigation gives us the possibility to find out the nature of those inclusions.

From the Fig. 3 one can see broad amorphous maxima in the 15-27°  $2\theta$ -region in both investigated samples. The presence of crystalline peaks was revealed in both thin film patterns. The X-ray diffraction experiment for the as-deposited thin film enable us to treat a pronounced peak at  $2\theta \approx 38.2^\circ$ , and a small maximum at  $2\theta \approx 44.2^\circ$  as Ag crystalline peaks. Figure 3 also reveals signatures of smithite (in the vicinity of  $2\theta \approx 29^\circ$ ) and  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  ( $2\theta \approx 34^\circ$ ) crystals in the X-ray diffraction pattern of the fresh  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin film. Opposite to the as-deposited  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$

Table 1

The elemental content (in at.%) of as-deposited  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin films and corresponding initial bulk composite. The composition in atomic percentage is given for the whiskers formed on the fresh thin film surface as well

Elements, at. %	Initial bulk composite	As-deposited thin film	The obtained whiskers
Ag	29	29	62.8
As	22,6	32	18
S	48,4	39	19,2

thin film, the diffraction pattern of the annealed at 100°C for 1 h thin film exhibits a clearly pronounced narrow peak of high-temperature  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  crystalline phase ( $2\theta \approx 37.9^\circ$ ) which is very close to that of pure silver, and a broader maxima at  $2\theta \approx 34^\circ$ . Somewhat less pronounced smithite ( $AgAsS_2$ ) maxima in the vicinity of  $2\theta \approx 29^\circ$  and  $2\theta \approx 31.5^\circ$  enable us to consider the annealed film or even the fresh one to have the smithite crystalline inclusions in its structure, as it was proved for the bulk  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  composite in [10].

EDX combined with SEM technique enabled us to ensure that the films formed are As-enriched and have a deficiency of sulphur percentage in comparison with the initial bulk composite, as follows in the Table 1. Simultaneously, local EDX analysis estimated an excess of silver in the atomic composition of the whiskers. The presence of small amounts of arsenic and sulphur in the whiskers shown by the EDX can be explained by the fact that the minimum estimation area covers not only the whisker itself, but some part of the base film as well. An excess of silver in the EDX results on whiskers and the corresponding peaks in XRD pattern of the fresh  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin film enable us to ascribe the whiskers, obtained in the present work, to silver crystals or crystalline Ag-rich structures.

Figure 4 presents SEM images of

$(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin films thermally annealed in vacuum at 50°C and 100°C for 1 h. The thermal annealing process can be seen to result in the cone destruction and detachment from the base film surface which is enhanced at the annealing temperature increase (Fig. 4). On the other hand, the film surface and the whiskers of the film annealed at 50°C for 1 h are covered with new formations, whereas for the film annealed at 100°C for 1 h only the whiskers and areas in their vicinity are changed while the base surface remains flat. The detachment of the cones is most likely caused by the presence of additional thermal strain due to the film temperature increase related to the annealing process. The second reason is an arising of new outgoing formations which changes the surface of the film, an intrinsic energy distribution in thin film volume, and, probably, reorients local bonds between constituent molecules and atoms in the material. For the  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin film annealed at 100°C one can observe formations (Fig. 4) which, as follows from the XRD data (Fig. 3), can be ascribed to  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  crystals. Moreover, as we can see from small scale pictures in Fig. 4, the whiskers are embedded with their basements into the base film which can be the additional reason for the presence of arsenic and sulfur in the EDX compositional spectra of the whiskers (Table 1).

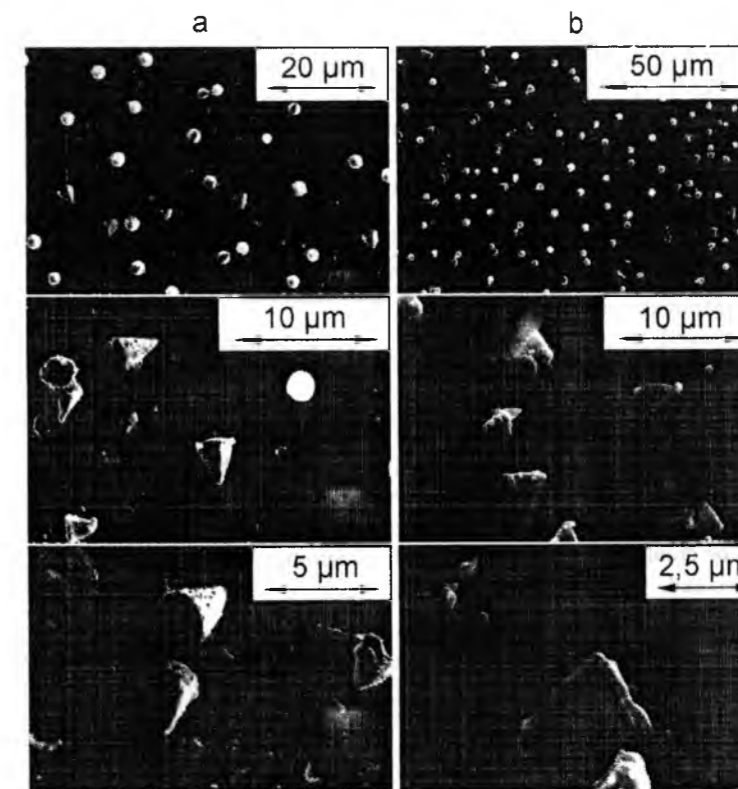


Fig. 4. Scaled SEM images of annealed composite  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin films: 50°C 1 h (a) and 100°C 1 h (b) annealing in vacuum.

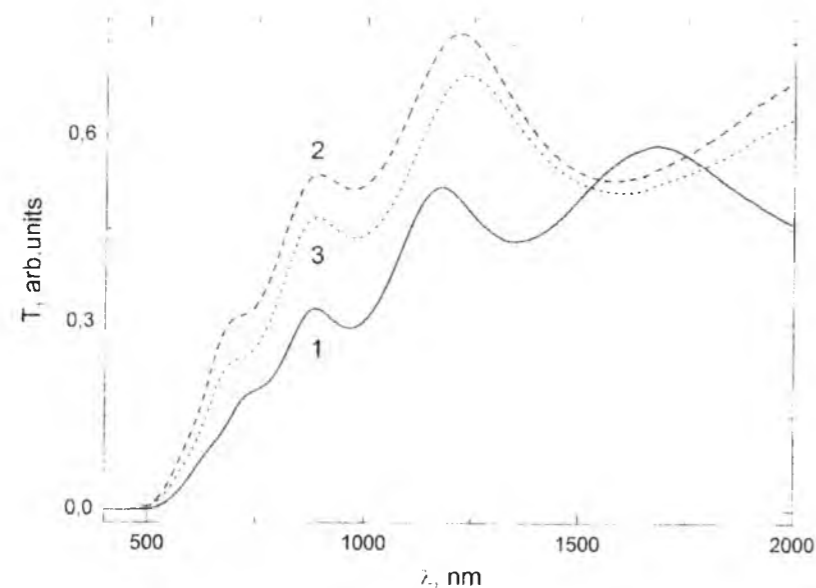


Fig. 5. Optical transmittance of as-deposited (1) and annealed during 1 h at 50°C (2) and 100°C (3) composite  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin films.

Fig. 5 shows the optical transmittance of the as-deposited  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  thin film as well as those annealed at both 50°C and 100°C. One can observe a considerable increase of transmittance by almost 30 % in the annealed films spectra. This fact is characteristic for a structural ordering, which occurs in the film structure as a consequence of thermal annealing. One should note that annealing at 50°C for 1 h causes the transmission onset (measured for the transmission coefficient  $T = 0.1$ ) to shift towards shorter wavelengths by 60 nm. On the other hand, annealing at the increased to 100°C temperature involves an opposite reaction, i.e. causes the transmission onset to slightly shift towards longer wavelengths by 20 nm (at  $T = 0.1$ ). The spectra of the annealed films at the onset of transmission are seen to be less smeared or, in the other words, the slopes of the plots are seen to be sharper. Although a reduction of smearing is observed for the annealed at 100°C film, this film remains still more ordered comparing to the as-deposited fresh one. The increase of the optical transmittance can be caused by the detachment of the whiskers as well, which either involves the decrease of the average thin film thickness or creates holes in places where initially the cones were located.

## Conclusions

$(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  chalcogenide thin films were prepared by rapid thermal evaporation in vacuum. Subsequently, the films were annealed at 50 °C and 100 °C for 1 h in vacuum. SEM and AFM imaging of the as-deposited and annealed films revealed numerous cone-shaped micrometer-sized whiskers on their surfaces. The presence of crystalline peaks was revealed

in the XRD patterns of both fresh and annealed thin films. The EDX analysis showed an excess of silver in the obtained whiskers, which, together with the pronounced peak of Ag in the XRD pattern, enabled us to ascribe the last one to the whiskers. Annealing at 50°C and 100 °C was shown to result in a mechanical deformation of part of the whiskers and their detachment from the base film surface. Another result of annealing is probable appearance of crystalline  $\alpha$ - $Ag_2S$  on the surface of the whiskers and the base film. The optical transmission spectra of the annealed films have shown an increase of transmission for both annealed samples, whereas the largest change of transmittance almost by 30 % was observed after annealing at 50 °C.

## Acknowledgement

The authors are grateful to the TAMOP Grant (TAMOP 4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0036 project) which is co-financed by the European Union and European Social Fund. IVF scholarship Yuriy Neimet (contract number 51301014) is strongly grateful to the International Visegrad Fund for the funding of the project.

*Studenyak I. P.* - doctor, prof., head of Applied Physics department of Physical Faculty;  
*Neimet Y. Y.* - PhD student;  
*Rati Y. Y.* - MA student;  
*Petrachenkov O. Y.* - senior researcher;  
*Solomon A. M.* - researcher;  
*Kökényesi S.* - doctor, prof;  
*Daróci Lajos* - doctor, prof;  
*Bogdán Roland* - researcher.

- [2] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett. 4(5), 89 (1964).
- [3] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J.D. Holmes, A. Romano-Rodriguez, Progress in Materials Science 55, 563 (2010).
- [4] J.Q. Hu, X.L. Ma, Z.Y. Xie, N.B. Wong, C.S. Lee, S.T. Lee, Chem. Phys. Lett. 344, 97 (2001).
- [5] M.C. Plante, R.R. LaPierre, Journal of Crystal Growth 310(2), 356 (2008).
- [6] J. Junkasem, R. Rujiravanit and P. Supaphol, Nanotechnology 17, 4519 (2006).
- [7] S.J. Rathi, B.N. Jariwala, J.D. Beach and others, J. Phys. Chem. C 115, 3833 (2011).
- [8] E. Bychkov, A. Bychkov, A. Pradel, M. Ribes, Sol. State Ionics 691, 113 (1998).
- [9] I. Studenyak, Yu. Neimet, C. Cserhati, S. Kökényesi, E. Kazakevičius, T. Šalkus, A. Kežionis, A. Orliukas, Cent. Eur. J. Phys. 10(N1), 206 (2012).
- [10] I.P. Studenyak, Yu.Yu. Neimet, M. Kranjčec, A.M. Solomon, A.F. Orliukas, A. Kežionis, E. Kazakevičius, T. Šalkus, J. Appl. Phys. 115, 033702 (2014).

I.П. Студеняк<sup>1</sup>, Ю.Ю. Неймет<sup>1</sup>, Й.Й. Раті<sup>1</sup>, О.С. Петраченков<sup>1</sup>, А.М. Соломон<sup>2</sup>, Ш. Кокенєші<sup>3</sup>, Л. Дороуці<sup>3</sup>, Р. Богдан<sup>3</sup>

## Отримання та структура тонких плівок $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$

<sup>1</sup>Кафедра прикладної фізики, Фізичний факультет, Ужгородський національний університет, пл. Народна, 3, 88000 Ужгород, Україна, e-mail: f-physics@uzhnu.edu.ua

<sup>2</sup>Інститут електронної фізики, вул. Університетська, 21, 88017 Ужгород, Україна, e-mail: ier@ier.org.ua

<sup>3</sup>Кафедра експериментальної фізики, Факультет науки і технології, Дебреценський університет, пл. Бем, 18/a, 4026 Дебрецен, Угорщина, e-mail: kiki@science.unideb.hu

Тонкі плівки  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  були нанесені на кварзову підкладку методом термічного напилення. Структурні дослідження напилених та відшліфованих плівок проводилися за допомогою методики дифракції рентгенівських променів, скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії. На поверхні аморфних плівок  $(Ag_3AsS_3)_{0.6}(As_2S_3)_{0.4}$  виявлено збагачені сріблом мікрокристалічні конусоподібні утворення, т.з. віскери. Внаслідок відпаду спостерігається деяка механічна деформація та відривання частини віскерів від поверхні плівки. Крім того, у результаті відпаду віскери покриваються речовиною зі структурою  $\alpha$ - $Ag_2S$ . Досліджено при кімнатній температурі та проаналізовано спектри оптичного пропускання напилених та відшліфованих плівок.



УДК 621.315.592.

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, В.І. Маковишин, І.А. Арсенюк, О.Ю. Калька  
**Структура і явища переносу у конденсованих структурах SnTe:Bi на ситалі**

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fess@p.u.if.ua  
Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка  
вул. Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна

Досліджено вплив товщини чистих і легованих вісмутом плівок станум телуриду SnTe:Bi, осаджених на ситалових підкладках на їх наноструктуру і механізми розсіювання носіїв струму. Встановлено, що домінуючу роль відіграє розсіювання на поверхні і міжзеренних межах, відносний внесок яких визначається вмістом легуючої домішки. Запропоновано кристалохімічні механізми легування, пов'язані із розміщенням атомів бісмуту в катіонних вузлах кристалічної структури.

**Ключові слова:** станум телурид, розсіювання носіїв, рухливість, поверхня, наноструктура.

Стаття поступила до редакції 11.04.2013; прийнята до друку 15.06.2014.

**Вступ**

Станум телурид перспективний термоелектричний матеріал із стабільним р-типом провідності для середньотемпературної області (500-750) К [1,2]. Тонкоплівковий конденсат у значній мірі розширює межі його практичного використання [1]. Властивості тонких плівок у значній мірі залежать від електронних процесів, що відбуваються на міжфазних межах. Тут, зокрема, необхідно враховувати розсіювання на поверхні і міжзеренних межах, дислокаціях невідповідності та інших дефектах росту [3-6]. Локалізація носіїв струму на поверхневих станах і їх захоплення обірваними зв'язками на межах кристалітів призводять до утворення біля них областей просторового заряду, концентрація і рухливість носіїв струму в яких можуть значно відрізнятися від відповідних параметрів в об'ємі.

У даній роботі досліджено особливості механізмів розсіювання носіїв струму у чистих і легованих вісмутом тонких плівках станум телуриду, осадженого на ситалових підкладках у залежності від їх товщини.

**1. Методика експерименту**

Плівки для дослідження отримували осадженням пари чистого та легованого Bi наперед синтезованого матеріалу SnTe у вакуумі на ситалові підкладки. Температура випарника складала  $T_v=870$  К, а температура підкладок  $T_p=470$  К. Товщину плівок задавали часом осадження  $\tau=(5-480)$  с в межах  $d=(20-2.8 \cdot 10^3)$  нм.

Вимірювання електричних параметрів конденсату проводили при кімнатних температурах у постійних магнітних і електричних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних. 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 напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Отримані зразки досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням

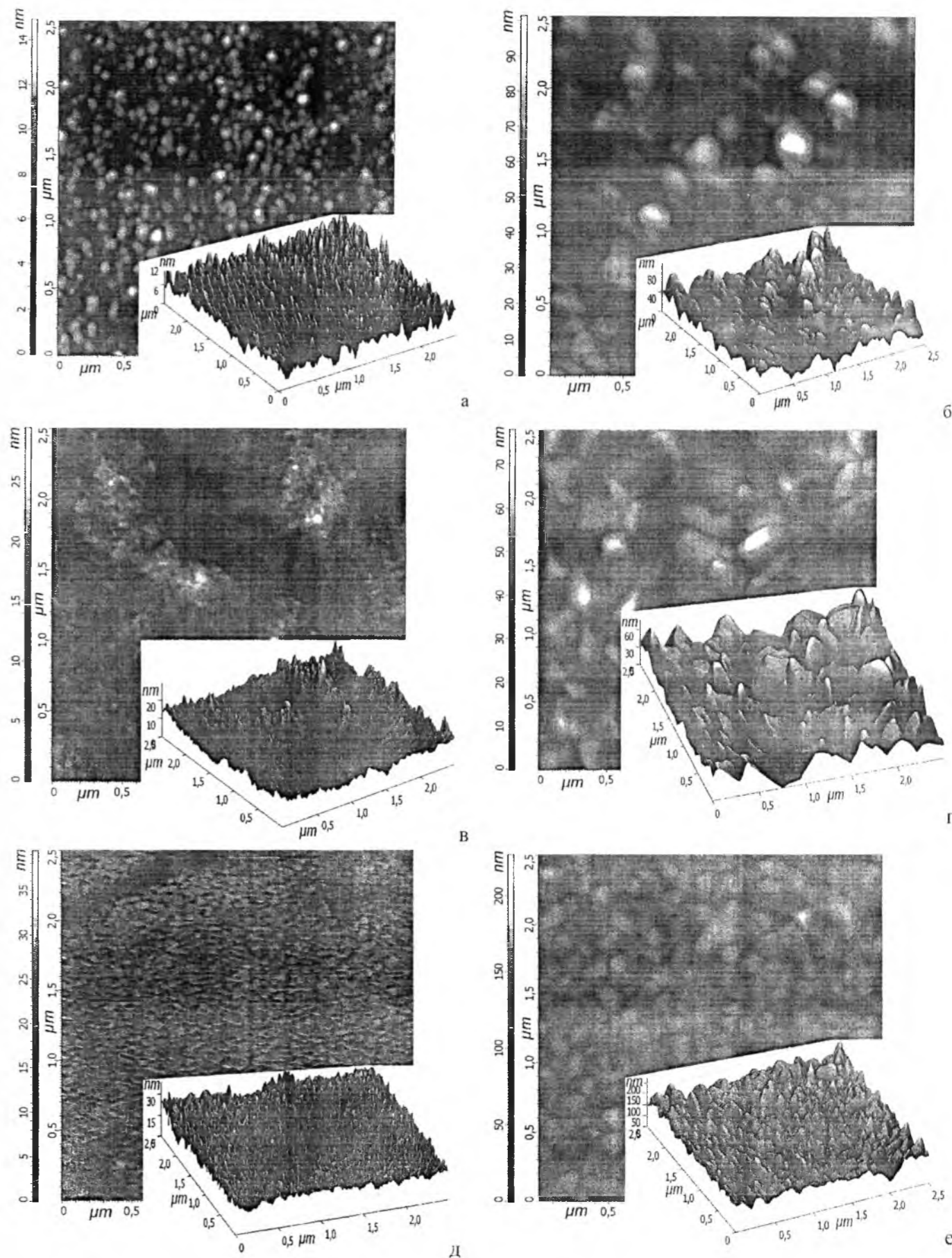


Рис. 1. 2D і 3D АСМ-зображення поверхні плівок: а,б – чистий SnTe; та із 0,3 ат. % Bi – в,г; 1,5 ат. % Bi – д,е товщиною d, нм: 40 (а), 1026 (б); 108 (в), 1350 (г); 45 (д), 2430 (е).

серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним



радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія). За результатами АСМ-досліджень у програмі WSxM 4.0 Developer 10.4 визначені розміри окремих нанокристалів.

## II. Результати експерименту

АСМ-зображення поверхні чистих SnTe і легованих вісмутом (0,3 і 1,5 ат.% Ві) наноструктур наведено на рис. 1. Видно, що паро фазний конденсат сформований із нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми.

Встановлено, що середні розміри нанокристалітів із товщиною конденсату збільшуються (рис. 2.). Введення 1,5 ат.% домішки Ві призводить до значного зростання розмірів нанокристалітів у нормальному до поверхні напрямку (рис. 1;2).

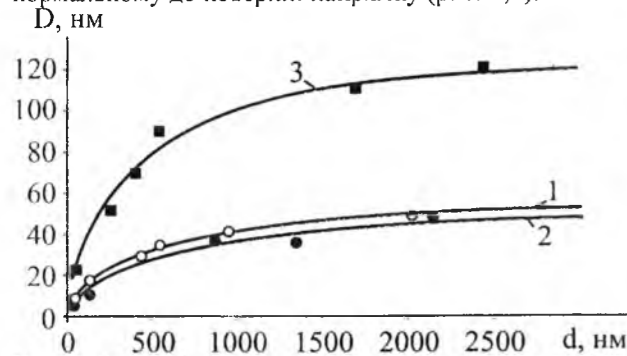


Рис. 2. Залежність середніх розмірів нанокристалітів (D) від товщини (d) плівок: 1,○ – чистий SnTe; та із 0,3 ат.% Ві – 2,●; 1,5 ат.% Ві – 3,■.

Що стосується товщинних залежностей електричних параметрів парофазних конденсатів, то вони зводяться до наступного. Питома електропровідність ( $\sigma$ ) із товщиною (d) (зменшенням  $1/d$ ) зростає для всіх досліджуваних структур (рис. 3). При цьому із збільшенням вмісту легуючої домішки Ві до 1,5 ат.% на всьому інтервалі товщин конденсату величина  $\sigma$  зменшується (рис. 3).

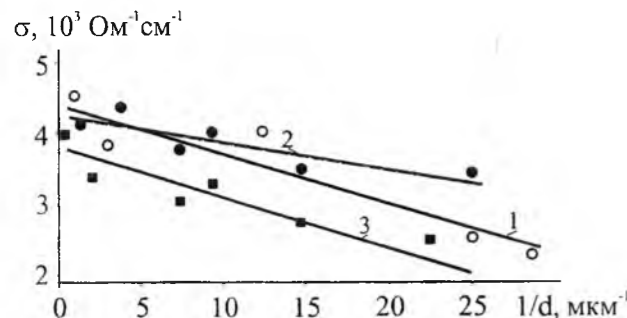


Рис. 3. Залежність питомої провідності ( $\sigma$ ) від оберненої товщини ( $1/d$ ) для плівок: 1,○ – чистий SnTe; та із 0,3 ат.% Ві – 2,●; 1,5 ат.% Ві – 3,■.

Рухливість носіїв струму ( $\mu$ ) конденсатів SnTe:Bi адекватно змінюється із товщиною (d) (рис. 4): дещо зростає із збільшенням d. Останнє добре корелює також із характером зміни розмірів нанокристалітів (рис. 2): ріст розмірів із характерною

насиченістю їх значень для конденсатів при  $d > 1000$  нм. Слід також зауважити і той факт, що рухливість носіїв струму ( $\mu$ ) легованих структур приблизно у два рази вища ніж для чистого станум телуриду (рис. 4).

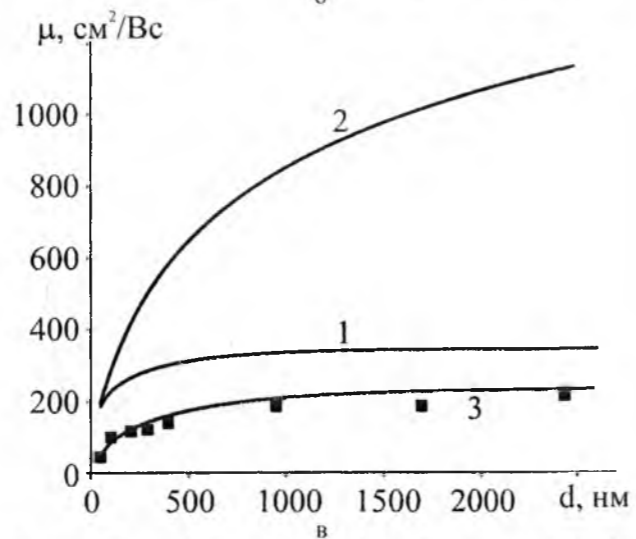
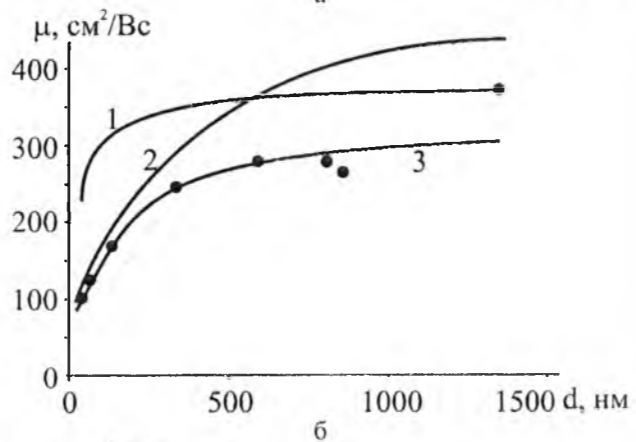
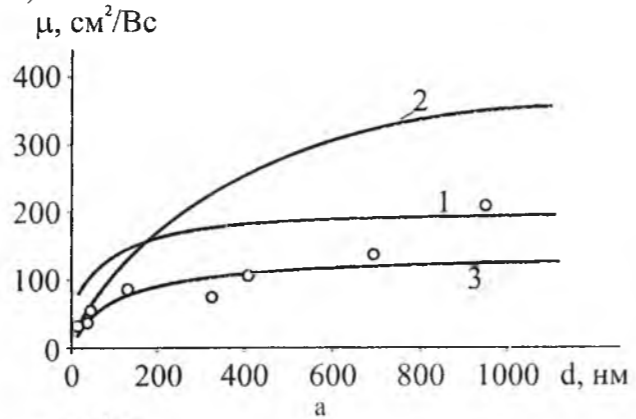


Рис. 4. Залежність рухливості носіїв струму ( $\mu$ ) від товщини (d) для свіжовирощених плівок (а – чисті SnTe; б – з вмістом 0,3 ат.% Ві, в – з вмістом 1,5 ат.% Ві. Рухливість носіїв при врахуванні: 1 – розсіювання на поверхні ( $\mu_n$ ); 2 – розсіювання на межах зерен ( $\mu_s$ ); 3 – сумарна рухливість ( $\mu$ ) згідно (1). Точки – експеримент.

## III. Обговорення результатів

Слід звернути увагу на два важливі експериментально виявлені факти: вплив легуючої домішки (Ві) та товщини конденсатів (d) на їх структуру та комплекс електричних властивостей. Відносно товщинних d-залежностей (рис. 2 – рис. 4), то їх можна пояснити механізмами розсіювання носіїв струму на поверхні ( $\mu_n$ ) і межах зерен ( $\mu_s$ ) загальна рухливість носіїв струму ( $\mu$ ) у плівок визначається правилом Маттісена [5]. Якщо концентрація носіїв і ефективна маса є сталими, тоді

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_s}, \quad (1)$$

де  $\mu$  експериментально визначена рухливість.

Час між двома актами розсіювання на межах кристалітів  $\tau_s$  визначається як

$$\tau_s = D\nu^{-1}, \quad (2)$$

де  $\nu$  – теплова швидкість носіїв. При цьому згідно [4]:

$$\mu_s = \frac{2qD}{h} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (3)$$

де D – середній розмір зерна, q – заряд носіїв, n – концентрація носіїв, h – стала Планка.

Рухливість носіїв струму у випадку дифузного розсіювання на поверхні визначається як [7]:

$$\mu_n = \mu_v (1 + \lambda/d)^{-1}. \quad (4)$$

Тут  $\lambda$  – середня довжина вільного пробігу носіїв,  $\mu_v$  – рухливість об'ємного матеріалу.

Згідно моделі Тейлора [6] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації  $\tau_0$  таким чином, що  $\lambda = \tau_0 \nu$ , де  $\lambda$  – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці. Тоді

$$\sigma = \sigma_0 \left[ 1 - \frac{3}{8} \lambda \frac{(1-P)}{d} \right], \quad (5)$$

Тут  $\sigma_0$  – питома електропровідність у нескінченно товстій плівці. Рівняння (5) виражає пряму лінію у  $-A \pm Bx$  у координатах  $\sigma \sim d^{-1}$ , де  $A = \sigma_0$ ;

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

Із рівняння (5) випливає, що пряма лінія пересікає вісь ординат при  $d^{-1} \rightarrow 0$  у точці, що визначає  $\sigma_0$ . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину в яку входить  $\lambda$ . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто  $P=0$ ), то можна визначити  $\lambda$  і  $\sigma_0$ . Знаючи довжину вільного пробігу ( $\lambda$ ) (рис. 3), та використавши формулу (4) маємо залежність поверхневої рухливості  $\mu_n$  від товщини. Аналогічно за середніми розмірами кристалітів (D) та експериментальне значення концентрації ( $n_n$ ) із виразу (3) отримаємо величину рухливості яка враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах ( $\mu_s$ ) (рис. 3).

Для кімнатних температур згідно експериментальних залежностей питомої

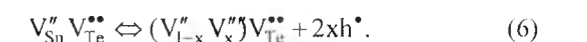
електропровідності ( $\sigma$ ) від оберненої товщини ( $1/d$ ) конденсатів (рис. 3) середня довжина вільного пробігу  $\lambda$  носіїв струму розрахована згідно моделі Тейлора, для тонких плівок на основі чистого SnTe складає  $\sim 40$  нм, а для плівок з вмістом легуючої домішки 0,3 ат. % і 1,5 ат. %  $\sim 22$  нм і  $\sim 48$  нм відповідно, що пов'язано з різною структурною досконалістю конденсатів (рис. 1).

На основі аналізу результатів досліджень (рис. 4) можна стверджувати, що для плівок чистого станум телуриду та легованих 0,3 ат.%, співмірні внески у результуючу рухливість ( $\mu$ ) вносить дифузне розсіювання на поверхні ( $\mu_n$ ) та розсіювання на міжзеренних межах (рис. 4,а,б). При вмісті легуючої домішки 1,5 ат.% основний внесок у рухливість носіїв заряду дає дифузне розсіювання на поверхні ( $\mu_n$ ) (рис. 4,в – криві 1), вплив міжзеренних меж значно менший завдяки зростанню розмірів зерен.

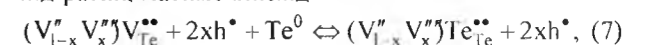
Залежність абсолютних значень питомої електропровідності ( $\sigma$ ) від вмісту домішки пов'язана із особливостями механізмів легування. Відомо [2], що область гомогенності SnTe цілком зміщена на боці телуру, що є причиною утворення вакансій у катіонній підгратці ( $V_{Sn}^{2+}, V_{Sn}^{4+}$ ); значної концентрації ( $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) дірок які є відповідальними за стабільний p-тип провідності. При легуванні атоми бісмуту, найбільш ймовірно, займають катіонні вузли кристалічної ґратки SnTe, що веде до утворення додаткових донорних центрів і зменшення концентрації основних носіїв. Останнє і зумовлює спостережуваний на експерименті спад величини питомої електропровідності ( $\sigma$ ) (рис. 3). Останнє зумовлено тим, що бісмут із конфігурацією валентних електронів  $Bi^0(6s^2 6p^3)$ , розміщуючись у катіонних вузлах металу у структурі SnTe може віддавати як один  $Bi^+$  ( $6s^2 6p^2$ ), так і три  $Bi^{3+}$  ( $6s^2 6p^0$ ) електрони. За цих умов у першому випадку буде або не вистачати одного електрона ( $Bi^+ \rightarrow Bi_{Sn}^-$ ), або

ще буде один електрон у надлишку ( $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Sn}^+$ ). При переважанні другої умови заміщення, один додатковий електрон із розрахунку на атом бісмуту буде компенсувати позитивний заряд кристалічної ґратки базової структури, а отже зменшувати концентрацію основних носіїв і, відповідно, питому електропровідність (рис. 3).

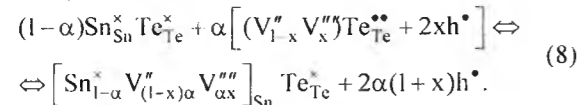
З позиції кристалохімічних підходів [2] за умови наявності не тільки дво-, але й чотиризарядних вакансій стануму і, враховуючи рівняння електронейтральності та структурну умову (кількості структурних елементів в катіонній і аніонній підгратках повинні бути рівні), формула антиструктури нестехіометричного стануму телуриду буде мати вигляд



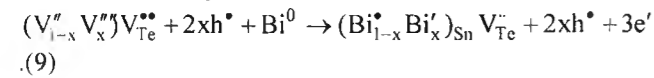
Тоді легуючий кластер із надлишком телуру, за умови реалізації механізму добудови аніонної підгратки, матиме вигляд



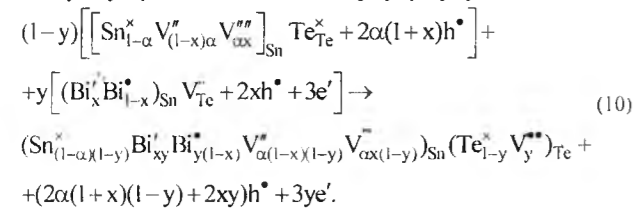
а кристалоквазіхімічна формула нестехіометричного р-SnTe буде:



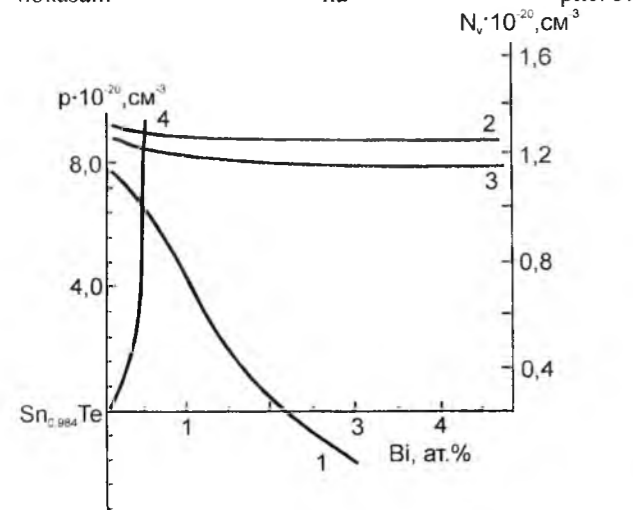
При заміщенні бісмуту вакансій йонів стануму у структурі станум телуриду, отримуємо наступний випадок для кластера:



Суміщення даного кластеру із основною матрицею нестехіометричного SnTe (8) при механізмі заповнення атомами бісмуту катіонних вакансій дає наступну кристалоквазіхімічну формулу:



Концентраційні залежності вакансій  $N_v$  та вільних носіїв заряду  $p$  при такому механізмі показані на рис. 5.



**Рис. 5.** Концентраційні залежності вільних носіїв заряду ( $p - 1$ ), двозарядних вакансій стануму  $\left[V_{\text{Sn}}^{2-}\right]$  ( $N_v - 2$ ), чотиризарядних вакансій стануму  $\left[V_{\text{Sn}}^{4-}\right]$  ( $N_v - 3$ ), аніонних вакансій  $\left[V_{\text{Te}}^{2+}\right]$  ( $N_v - 4$ ) у SnTe:Bi від вмісту вісмуту для механізму заміщення.

Зауважимо, що механізм заповнення катіонних

вакансій бісмуту супроводжується також появою і зростанням концентрації вакансій телуру  $\left[V_{\text{Te}}^{2-}\right]$  (рис. 5 – крива 4), що призводить до різкого зменшення концентрації вільних носіїв заряду  $p$  (рис. 5 – крива 1).

Деяке експериментально спостережуване збільшення рухливості основних носіїв у легованих конденсатах SnTe:Bi порівняно до чистого станум телуриду SnTe (рис. 4) зумовлено також “заліковуванням” домішкою заряджених вакансій стануму.

### Висновки

1. Досліджено залежності питомої провідності і рухливості носіїв струму у чистих і легованих вісмуту тонких плівках станум телуриду в залежності від їх товщини та хімічного складу.
2. Визначено середню довжину вільного пробігу носіїв струму та їх рухливості при розсіюванні на поверхні та міжзеренних межах нанокристалітів.
3. Показано, що домінуючими механізмами у чистих плівках SnTe є розсіювання носіїв на поверхні та міжзеренних межах, а при вмісті легуючої домішки 1.5 ат.% вплив міжзеренних меж зменшується і домінуючим стає поверхневе розсіювання носіїв струму через збільшення розмірів окремих нанокристалітів.
4. Запропоновано механізм легування тонкоплівкових конденсатів SnTe:Bi, пов'язаний із заміщенням бісмуту катіонних вузлів кристалічної структури основної сполуки SnTe ( $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Sn}}^{\times}$ ).

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185, та ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689).

**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;  
**Маковишин В.І.** – аспірант;  
**Арсенюк І.А.** – аспірант;  
**Калька О.Ю.** – студент.

## D.M. Freik, B.S. Dzundza, V.I. Makovyshyn, I.A. Arsenyuk, O.Yu. Kal'ka Structure and Transport Phenomena in Condensed Structures SuTe:Bi on Sital

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine. E-mail: fcss@pu.if.ua  
 Ivan Ogienko Kam'yanets Podolsky National University  
 61, Ogienko St., Kam'yanets Podolsky, 32300, Ukraine*

The influence of the thickness pure and bismuth doped tin telluride films deposited on sital substrates for their nanostructure and scattering mechanisms of charge carrier are researched. Established that the dominant scattering mechanism is surface scattering and scattering on the intergrain boundaries which determined by the dopant content. Crystal chemistry doping mechanisms which associated with placement of Bi atoms in cationic structures are proposed.

**Keywords:** Tin telluride, scattering mechanisms, mobility, surface.

[1] Ф.Ф. Сизов, Зарубежная электронная техника, 24, 31 (1977).  
 [2] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк, Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. (Плай, Івано-Франківськ, 2000).  
 [3] J.N. Zemel, J. Luminescence, 7, 524 (1973).  
 [4] Поверхностные свойства твердых тел. Под. ред. М. Грина. Мир, М. 432 с. (1972).  
 [5] P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan, Phys. Stat. Sol. (a) 87(341), 341 (1985).  
 [6] Д.М. Фреїк, І.І. Чав'як, Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, Фізика і хімія твердого тіла 13(1), 73 (2012).  
 [7] C.R. Tellier, A.J. Tossier, C. Boutrit, Thin Solid Films 44, 201 (1977).

Ю.В. Найдіч, І.І. Габ, Т.В. Стецюк, Б.Д. Костюк

## Кінетика диспергування при відпалі у вакуумі хромових та нікелевих наноплівочок, нанесених на оксидні матеріали

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, e-mail: gab@ipms.kiev.ua

Наведені результати дослідження кінетики диспергування хромових та нікелевих наноплівочок завтовшки 100 нм, що нанесені на поверхні зразків, виготовлених з алюмооксидної кераміки, кварцового скла та сапфіру, і відпалені у вакуумі при температурах  $1000 \pm 1200$  °С впродовж різного часу витримки при кожній температурі в інтервалі 2 - 20 хв.

**Ключові слова:** кінетика, диспергування, хром, нікель, наноплівка, оксидні матеріали

Стаття постуила до редакції 22.12.2013; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

З'єднання кераміки та інших неметалевих матеріалів (сапфір, кераміка та ін.) між собою та з металами паянням з використанням металевих припоїв або зварюванням тиском з використанням металевих прокладок, що деформуються, широко застосовують у сучасній техніці [1-5]. Для отримання якісних з'єднань неметалеві матеріали доволі часто металізують плівками різних металів. Частіш за все для металізації використовують такі адгезійно-активні метали як титан, ніобій та ін. [6-8], але доволі часто застосовують також хромові та нікелеві покриття різної товщини, які можуть бути нанесеними на неметали магнетронним розпиленням тощо [9-11]. Ці два останні метали у вигляді покриттів, в тому числі нанопокриттів, знаходять широке застосування у таких галузях, як напівпровідникова техніка, магнітооптика, сенсорні пристрої та магнітні пристрої збереження інформації. На основі використання цих плівок створені такі напрями в техніці як тонко плівкова електроніка, спеціальні розділи оптики. Загалом через тонкі плівки можлива практична реалізація нанокристалічного стану матеріалів з метою досягнення стійкості матеріалів проти зношування, корозії тощо.

Застосування хрому та нікелю в якості тонких металізаційних покриттів дозволяє розробляти технології створення прецизійних та міцних з'єднань різнорідних матеріалів з дуже тонкими паяними швами. Оскільки у процесі паяння або зварювання тиском металізовані деталі, які підлягають з'єднанню, мають бути нагрітими до високих

температур ( $1000 \pm 1200$  °С і навіть більше), то дослідження процесів диспергування, котрі відбуваються при нагріванні в металізаційних тонкоплівкових покриттях, являє собою не тільки науковий інтерес, але й практичне значення при розробці нових технологічних режимів з'єднання неметалевих матеріалів.

Отже вивчення процесів, що відбуваються при відпалі в наноплівках хрому та нікелю, які були нанесені на оксидні матеріали та відпалені у вакуумі до температури  $1200$  °С, є метою даного дослідження.

### I. Матеріали та методика експерименту

Хромову та нікелеву плівки завтовшки 100 нм наносили на підкладки розміром  $4 \times 4 \times 1$  мм, які були виготовлені з алюмооксидної кераміки, кварцового скла та штучного лейкосапфіру (в подальшому сапфіру) електронно-променевим розпиленням [12]. Параметр шорсткості поверхні  $R_a$  дорівнював  $0,03 \pm 0,05$  мкм.

Відполіровані поверхні підкладок знежирювали ацетоном та етиловим спиртом, після чого відпалювали на повітрі при температурі  $1200$  °С протягом 2 годин, а потім їх ще відпалювали у вакуумі не нижчому ніж  $2 \cdot 10^{-3}$  Па при тій же температурі протягом однієї години. Товщину металевих наноплівочок 100 нм вибрали, зважаючи на те, що такі плівки є суцільними, повністю вкривають оксидні поверхні, мають добру адгезію до них та забезпечують добре розтікання припою [13]. Більш

товсті плівки мають властивість злушуватися завдяки наявності в них залишкових напружень як внаслідок ростових напружень при багатошаровому напиленні, так і через велику різницю в температурних коефіцієнтах лінійного розширення (ТКЛР) металів плівок та матеріалів підкладок. Плівки наносили протягом 10 - 15 хв. на підкладки, температура яких була в межах  $100$  °С, а товщину плівок визначали за допомогою спеціального пристрою, чутливим елементом якого є кварцовий датчик.

Плівки на всі підкладки були нанесені в однакових умовах, а їх якість контролювали за допомогою металографічного мікроскопу XJL-17.

Відпал вкритих металевими плівками оксидних зразків виконували у вакуумній камері протягом різних проміжків часу (від 2 до 20 хв.) при різних температурах ( $1000 \pm 1200$  °С) у вакуумі не гіршому ніж  $2 \cdot 10^{-3}$  Па.

Відпалені зразки досліджували за допомогою скануючих електронних мікроскопів Neo Scope, JCM-5000, ZEISS EVO SO XVP та атомно-силового мікроскопу Nano Scope III a, отримуючи при цьому мікрофотографії.

Шляхом використання цих мікрофотографій була вирахована частина поверхні підкладок вкрита острівцями плівок металів планіметричним методом зважування, тобто визначали вагу вирізаних з мікрофотографій елементів металізованих покриттів зразків [14]. Дані, які були отримані за цим методом були оброблені у вигляді залежності площ поверхонь зразків, що залишилися вкритими фрагментами металевих плівок після відпалу, від параметрів відпалу (температури та часу відпалу).

### II. Результати досліджень та їх обговорення

Вихідні плівки обох металів на всіх трьох оксидах були суцільними, без будь яких суттєвих дефектів і на мікрофотографіях, отриманих з використанням електронних скануючих мікроскопів видно лише темне поле однорідного темно-сірого кольору. При відпалі у вакуумі  $2 \cdot 10^{-3}$  Па при певних температурах плівки починали диспергувати з різною інтенсивністю в залежності від металу та поверхні певного оксиду, але після тривалого відпалу (20 хв.) при  $1200$  °С плівки на всіх досліджених оксидах розпадалися повністю на окремі фрагменти різної форми та тверді «краплі». Слово краплі написано в лапках тому, що при такій температурі ( $1200$  °С), яка є набагато нижчою за температуру плавлення обох металів, і досить значній товщині вихідних плівок (100 нм) неможливе утворення рідких крапель. В результаті відпалу спостерігались деякі відмінності в інтенсивності та ступеню розпаду хромових та нікелевих наноплівочок. Так, хромові наноплівки при нагріванні її до  $1000$  °С виявила деякі ознаки диспергування на всіх оксидах лише після 20-хвилинної витримки (рис. 1, а). З підвищенням температури відпалу до  $1100$  °С процес

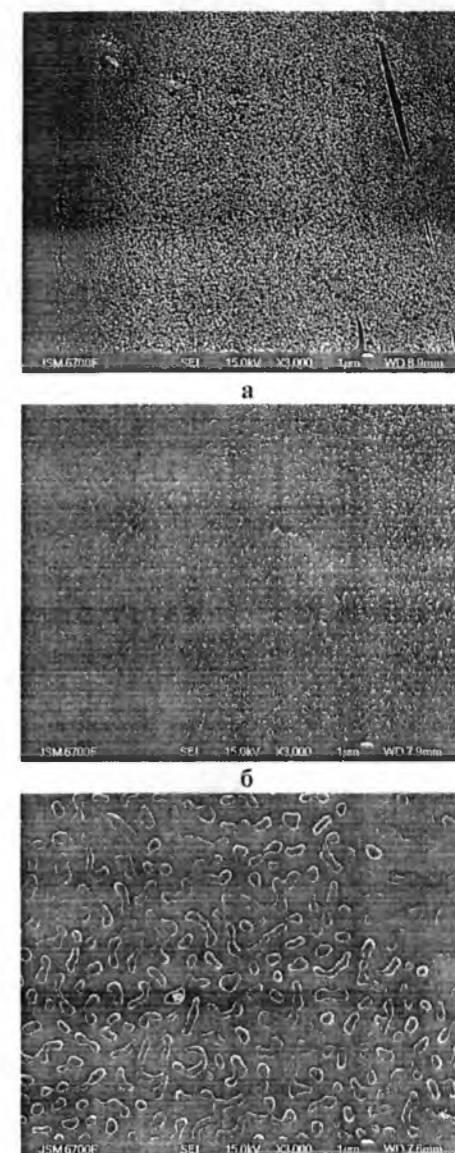


Рис. 1. Плівка металу завтовшки 100 нм на оксидних матеріалах відпалена при  $1000$  °С у вакуумі,  $\times 3000$ : а – хром на кварцовому склі, відпал 20 хв; б – нікель на кварцовому склі, відпал 2 хв; в – нікель на алюмооксидній кераміці відпал 20 хв.



Рис. 2. Плівка хрому завтовшки 100 нм на лейкосапфірі відпалена при  $1100$  °С протягом 2 хв у вакуумі,  $\times 3000$ .



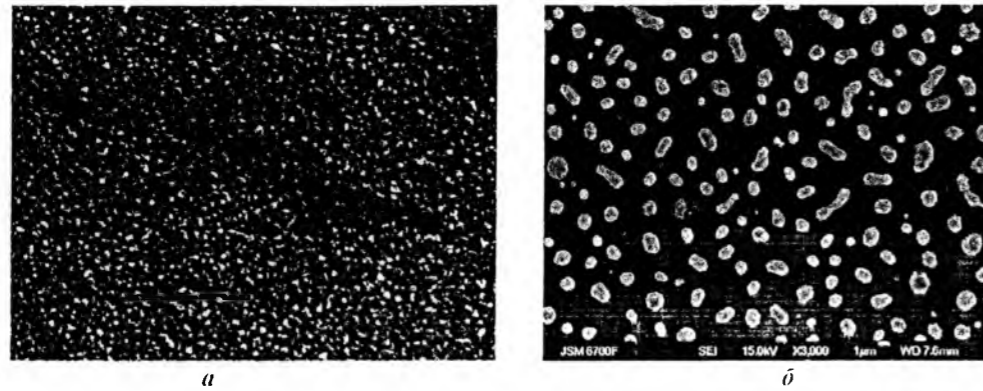


Рис. 3. Плівка металу завтовшки 100 нм на оксидному матеріалі відпалена при 1100 °С протягом 20 хв у вакуумі. х3000: а – хром на кварцовому склі; б – нікель на алюмооксидній кераміці.

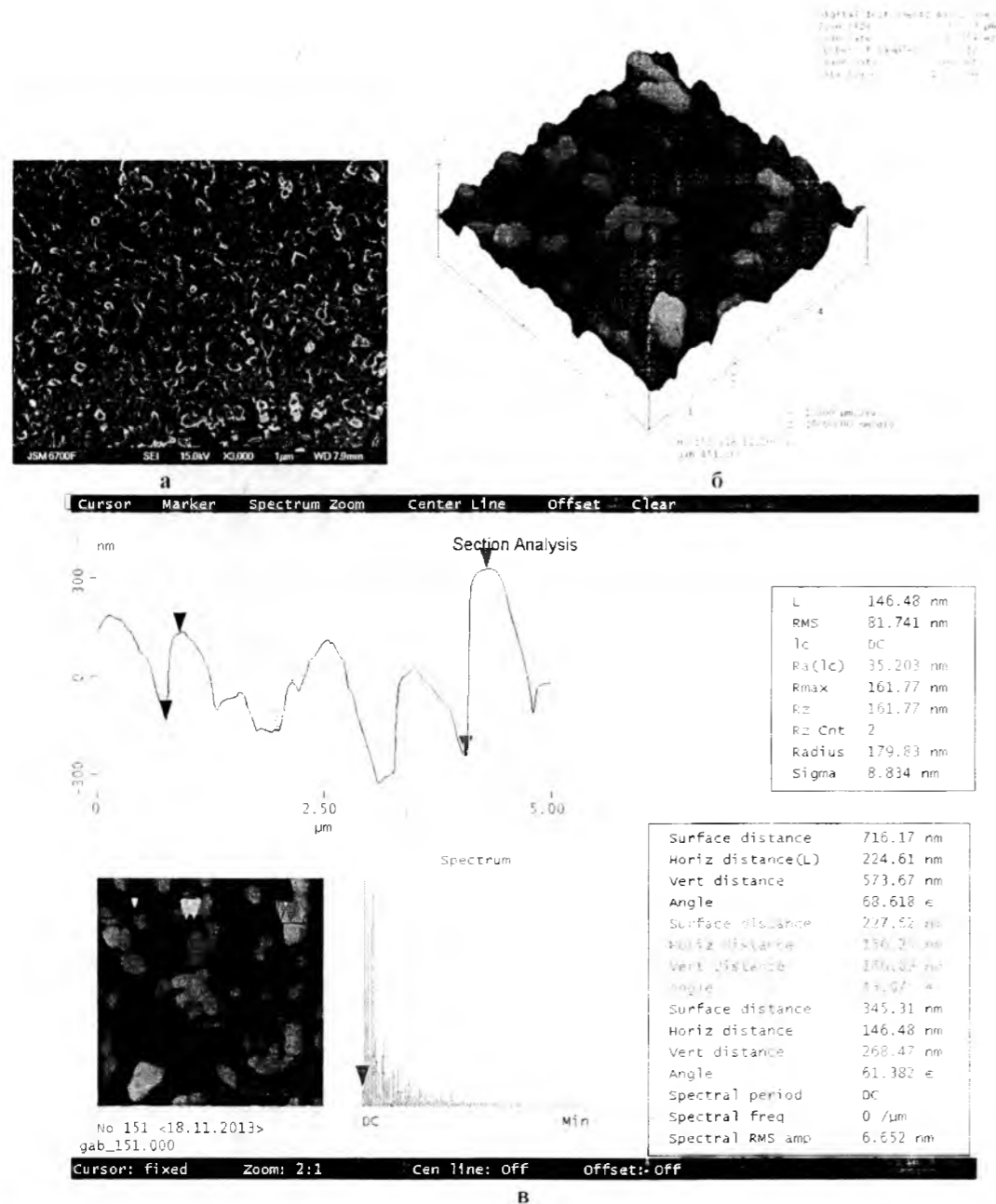
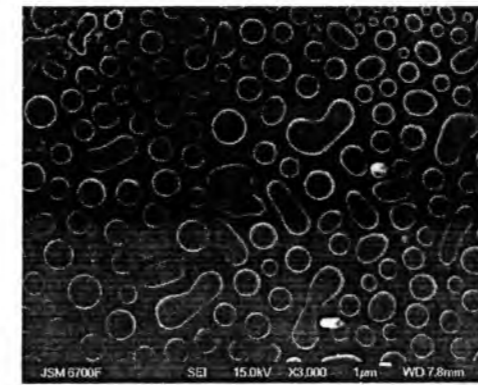
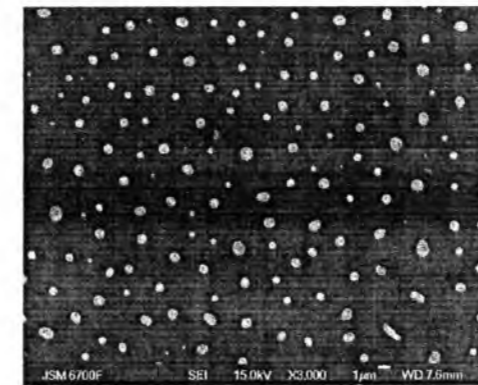


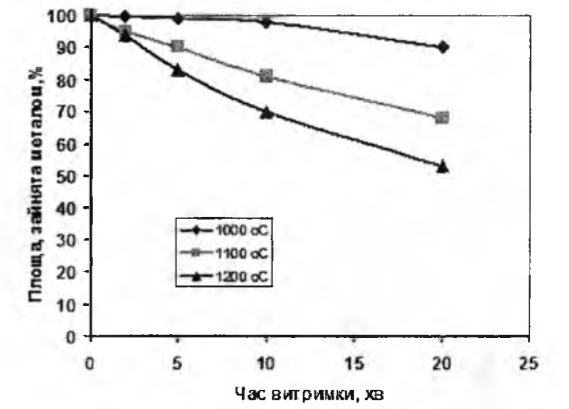
Рис. 4. Плівка хрому завтовшки 100 нм на кварцовому склі відпалена при 1200 °С протягом 5 хв у вакуумі: а – вигляд плівки під скануючим мікроскопом, х3000; б – вигляд плівки під атомно-силовим мікроскопом; в – профілограма плівки.



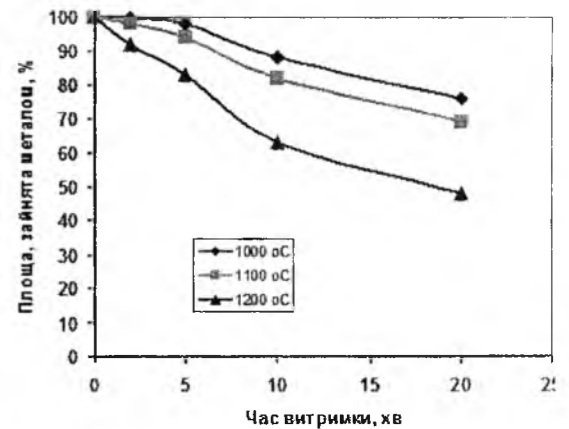
а



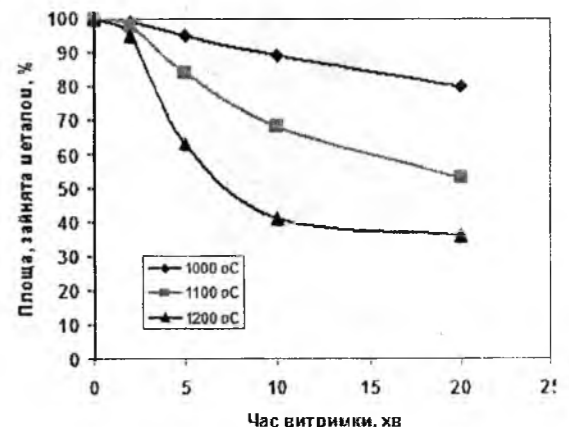
б



а



б



в

Рис. 5. Плівка металу завтовшки 100 нм на алюмооксидній кераміці відпалена при 1200 °С протягом 20 хв у вакуумі, х3000: а – хром; б – нікель.

диспергування хромової плівки на всіх оксидах прискорився і перші ознаки диспергування помітні вже після двохвилинної витримки (рис. 2), а після двадцятихвилинного відпалу плівка вже повністю розпалася на окремі фрагменти, які вкривали 60-75 % поверхні оксидної підкладки (рис. 3, а). При підвищенні температури відпалу до 1200 °С хромові плівки суттєво диспергували після п'ятихвилинної витримки (рис. 4, а) на окремі фрагменти та «краплі», що зображено на мікрофотографії, зробленій за допомогою атомно-силового мікроскопу (рис. 4, б), на якій видно, як щільно скупчилися тверді фрагменти хрому неправильної форми, висота яких сягає 300 нм (рис. 4, в) і це при тому, що вихідна плівка була завтовшки 100 нм. Двадцятихвилинний відпал при 1200 °С призводить до повного розпаду плівки на окремі тверді «краплі» переважно округлої форми, хоча є «краплі» і продовгуваті (рис. 5, а), а площа оксидної підкладки, яка вкрита цими «краплями» становить 35 – 50 % (рис. 6).

Нікелева плівка на всіх досліджених оксидах починає диспергувати раніше, очевидно завдяки набагато гіршій змочуваності нікелем оксидних поверхонь порівняно з хромом. При відпалі цієї плівки перші ознаки її диспергування були помітні на всіх оксидах вже після двохвилинної витримки (рис. 1, б) при 1000 °С, а при збільшенні часу відпалу

Рис. 6. Залежність площі оксиду, вкритої хромовою плівкою, від часу відпалу при різних температурах (1000 – 1200 °С): а – алюмооксидна кераміка; б – лейкосапфір; в – кварцове скло.

при даній температурі диспергування плівки значно прискорилося і після двадцятихвилинної витримки плівки на всіх оксидах практично повністю розпалася на окремі продовгуваті фрагменти різної форми з невеликою кількістю твердих округлих «крапель» (рис. 1, в). З підвищенням температури відпалу до 1100 °С процес розпаду нікелевої плівки на всіх



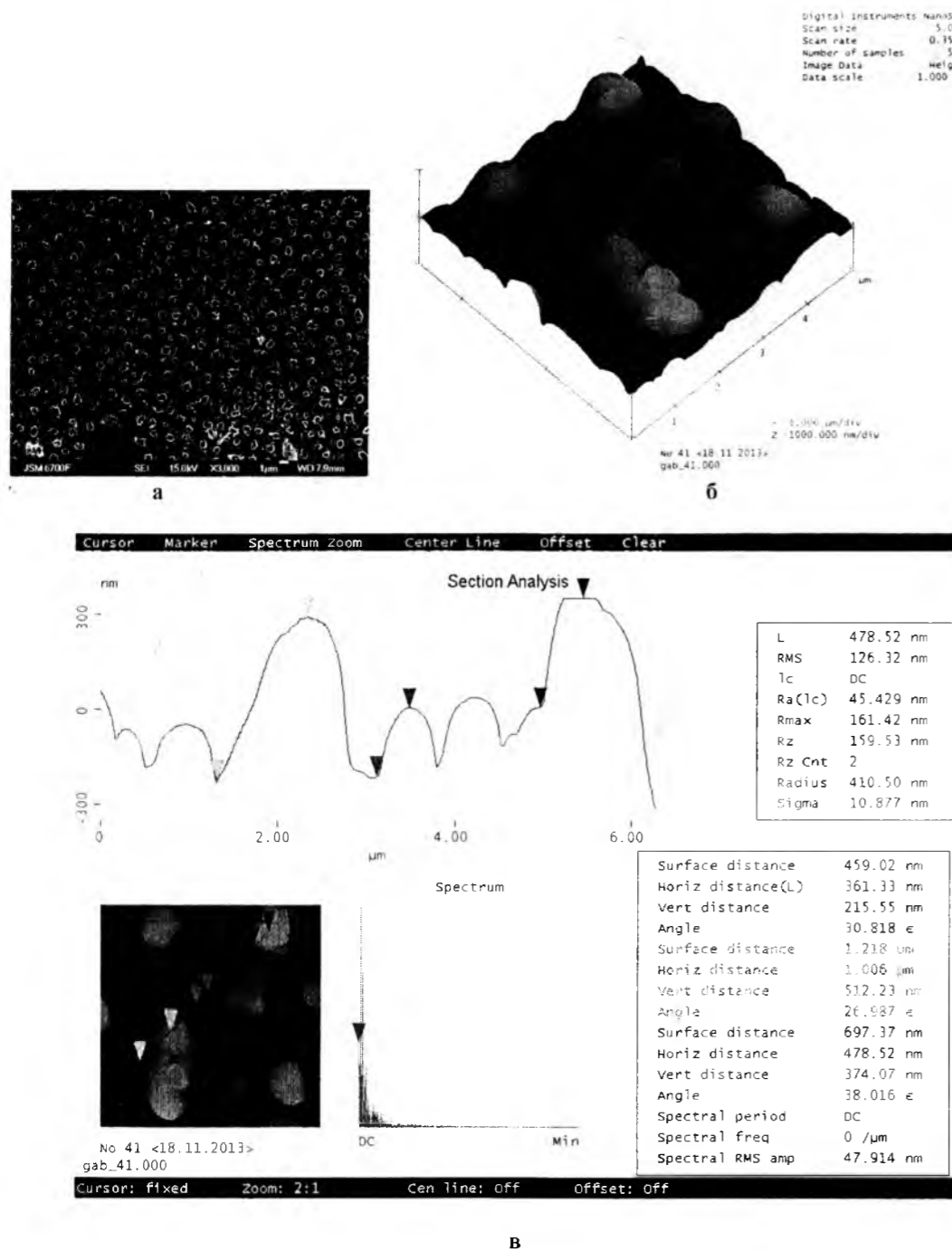
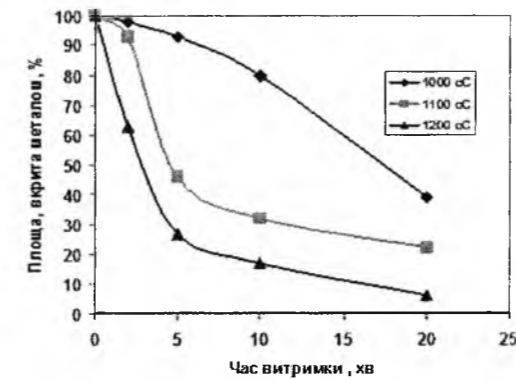


Рис. 7. Плівка нікелю завтовшки 100 нм на лейкосапфірі відпалена при 1200 °С протягом 2 хв у вакуумі: а – вигляд плівки під скануючим мікроскопом, х3000; б – вигляд плівки під атомно-силовою мікроскопом; в – профілограма плівки.

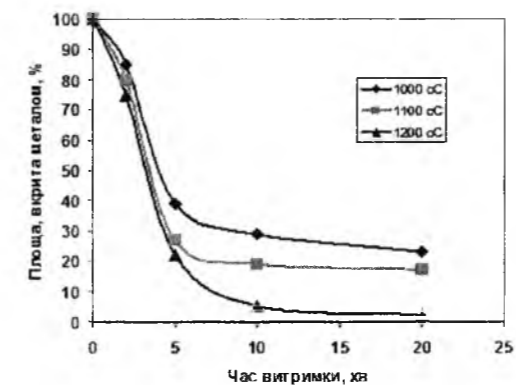
оксидах також інтенсифікується, але більш відчутно ніж у випадку з хромовою плівкою, і після двадцятихвилинної витримки плівка також повністю розпалася на окремі тверді «краплі» різної форми, але при цьому вони вкривали лише 20–30% поверхні оксидів (рис. 3, б).

В результаті відпалу при 1200 °С нікелева плівка починає помітно розпадатися вже після двохвилинної витримки (рис. 7, а). На мікрофотографії, яка зроблена за допомогою атомно-силового мікроскопу (рис. 7, б, в) видно, що плівка після відпалу в

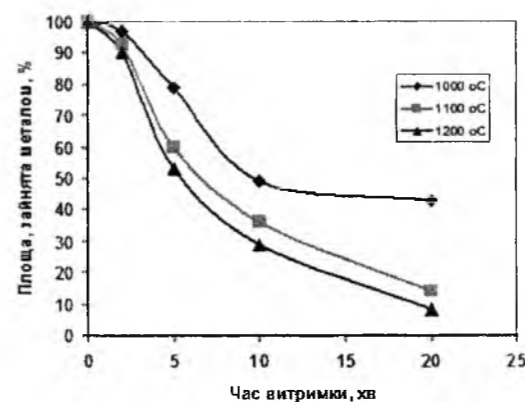
наведених умовах розпалася на окремі фрагменти та тверді «краплі» різного розміру та форми, які більш-менш щільно притулені одна до одної, при цьому висота крапель вже сягає 300 нм, тобто фрагменти плівки зростають у висину і тим самим відкривають оголені місця поверхні оксиду. Після 20 хв. при 1200 °С плівка повністю розпадається на окремі округлі тверді «краплі», яких залишається дуже мало, очевидно за рахунок випаровування нікелю(рис. 5, б), і вони вкривають лише близько 10% площі оксидного зразка (рис. 8).



а



б



в

Рис. 8. Залежність площі оксиду, вкритої нікелевою плівкою, від часу відпалу при різних температурах (1000 – 1200 °С): а – алюмооксидна кераміка; б – лейкосапфір; в – кварцове скло.

Якщо порівняти процеси диспергування при відпалі хромової та нікелевої плівок на оксидних поверхнях, то можна визначити, що вони подібні для

обох металів на всіх оксидах, тобто, до 1000 °С плівки ще є суцільними, з подальшим підвищенням температури до 1100 °С плівки майже повністю розпадаються при достатньо великому часі відпалу (20 хв.), а в результаті відпалу при 1200 °С розпад плівок починається вже після 2-хвилинної витримки, протікає досить інтенсивно і завершується повністю після двадцятихвилинного відпалу. Хромові плівки розпадаються повільніше у порівнянні з нікелевою і в підсумку вкриває значно більшу частину площі поверхні оксиду (45–60% проти приблизно 10% для нікелевої плівки) завдяки значно більшій адгезії хрому до оксидів, ніж нікелю. Оскільки для паяння неметалевих матеріалів металевими розплавами важливо розтікання припою по металізованій поверхні неметалів, в даному випадку по хромовим та нікелевим покриттям поверхонь оксидів, важливо щоб метал покриття при температурі паяння вкривав хоча б 70–80% площі неметалевої поверхні. Виходячи з отриманих результатів, можна рекомендувати або вибирати температуру паяння не більш, ніж 1000 °С, або обмежувати час процесу паяння, котрий не повинен перевищувати 5 хв. при температурах паяння 1100 ÷ 1200 °С.

## Висновки

Встановлено, що диспергування при відпалі хромових та нікелевих наноплівок завтовшки 100 нм, нанесених на кварцове скло, алюмооксидну кераміку та сапфір має приблизно однаковий перебіг і складається з того, що обидві плівки на досліджених оксидах до 1000 °С зберігають свою цілісність, а з підвищенням температури та часу відпалу диспергують з різною інтенсивністю. Після двадцятихвилинного відпалу при 1200 °С наноплівки обох металів на всіх оксидах повністю розпадаються на окремі тверді «краплі».

На основі отриманих результатів побудовані графіки залежностей ступеню розпаду плівок від температури та часу відпалу. Використовуючи дані графіки, можна підібрати потрібну температуру та час паяння оксидних матеріалів, які металізовані хромовим та нікелевим покриттям, металевими припоями.

**Найдіч Ю.В.** - доктор технічних наук, академік НАНУ, завідувачий відділом;  
**Габ І.І.** - кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник;  
**Стецюк Т.В.** - науковий співробітник;  
**Костюк Б.Д.** - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] В.Н. Батыгин, И.И.Метелкин, А.М. Решетников, Вакуумноплотная керамика и ее спай с металлами (Энергия, Москва, 1982).  
 [2] И.И. Метелкин, М.А. Павлов, Н.В. Поздеева, Сварка керамики с металлами (Металлургия, Москва, 1977).

- [3] M.L. Shalz, B.J. Dagleish, A.P. Tomsia et al., J. Mater. Sci. 29(14), 3678 (1994).  
 [4] R.A. Marks, J.D. Sugar, A.M. Glaeser, J. Mater. Sci. 36(23), 5609 (2001).  
 [5] R.A. Marks, D.R. Chapman, D.T. Danielson et al., Acta Mater. 48(18-19), 4425 (2000).  
 [6] Ю.В. Найдич, И.И. Габ, Б.Д. Костюк и др., Наноструктурное материаловедение 1, 31 (2006).  
 [7] Ю.В. Найдич, И. И. Габ, Т.В. Стецюк и др., Техника машиностроения 1, 28 (2006).  
 [8] Ю.В. Найдич, Контактные явления в металлических расплавах (Наукова думка, Киев, 1972).  
 [9] Z.L.Xiao, C.Y. Han, U. Welp et al., Appl. Phys. Lett. 81(15), 2869 (2002).  
 [10] Б. С. Лунин, С. Н. Торби. Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 45 (5), 297 (2004).  
 [11] Г.М. Абрамова, Н.И. Киселев, Г.С. Патрин. и др., Физика твердого тела 41(3), 380 (1999).  
 [12] С. Метфессель, Тонкие пленки, их изготовление и измерение (Госэнергоиздат, Москва–Ленинград, 1963).  
 [13] Ю.В. Найдич, Б.Д. Костюк, Г.А. Колесниченко и др., Смачиваемость в системе металлический расплав – тонкая металлическая пленка – неметаллическая подложка (Наукова думка, Киев, 1975).  
 [14] Ю.В. Найдич, И.И. Габ, Б.Д. Костюк, Т.В. Стецюк, Д.И. Куркова, С.В. Дукаров, Доповіди Національної академії наук України 5, 97 (2007).

УДК 021.315.592

ISSN 1729-4428

Я.П. Салій, І.С. Биліна, Л.Й. Межиловська, В.В. Бачук, В.В. Михайлюк  
**Кінетика і механізми росту наноструктур у парофазних конденсатах PbTe:Sb на ситалі**

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
 вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freika@pu.if.ua

Представлено результати АСМ-дослідження процесів формування наноструктур у конденсатах PbTe:Sb на підкладках із ситалу, отриманих методом відкритого випаровування у вакуумі при температурах осадження  $T_{IT}=(420-520)$  К та часах осадження  $\tau = (15-240)$  с. Температура випаровування становила  $T_B = 970$  К. Встановлено збільшення як латеральних, так і нормальних розмірів наноструктур на поверхні конденсату із тривалістю осадження пари  $\tau$ . Визначено особливості кінетики процесу формування поверхневих нанокристалічних об'єктів та характерні часи їх вагнерівського, а також дифузійного, механізмів росту.

**Ключові слова:** плюмбум телурид, парофазні конденсати, наноструктури, механізми росту.

Стаття поступила до редакції 15.04.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

Yu.V. Naidich, I.I. Gab, T.V. Stetsyuk, B.D. Kostyuk

**Dispergation Kinetics under Annealing in Vacuum Chromium and Nickel Nanofilms which Were Deposited Onto Oxide Materials**

Frantsevich Institute for Materials Science Problems of NAS of Ukraine,  
 Krzhynzhovskogo st., 3, Kyiv, 03142, e-mail: gab@ipms.kiev.ua

Results of research of dispergation kinetics chromium and nickel nanofilms by thickness of 100 nm which were deposited onto surfaces of samples which have been made from alumina ceramics, quartz glass and sapphire, and have been annealed in vacuum at temperatures  $1000 \pm 1200$  °C during different time of endurance at each temperature inside interval  $2 \div 20$  min

**Keywords:** kinetics, dispergation, chromium, nickel, nanofilms, oxide materials.

**Вступ**

Плюмбум халькогеніди (PbTe, PbSe, і PbS) - перспективні напівпровідникові матеріали для мікро- і наноелектроніки, в якості детекторів і джерел випромінювання в інфрачервоній області оптичного спектру та термоелектричних перетворювачах енергії для середньої області температур (500-850) К [1-3]. Повний спектр застосування пов'язаний із квантовими точками [4], плівковими матеріалами [2,5], нанодротами [6] та ін. Робочі характеристики приладових структур на їх основі визначаються в значній мірі структурним станом, морфологічними особливостями та топологією отриманих конденсатів [7-10]. Крім того властивості плюмбум халькогенідів можна істотно змінювати шляхом введення домішок, тобто легуванням. Із літературних джерел [11] відомо, що домішки V групи Періодичної таблиці (Sb, Bi) по різному впливають на енергетичний спектр електронів у плюмбум халькогенідах, що пов'язують із їх амфотерними властивостями [12]. Зокрема, сурма як і вісмут є донорною домішкою, яка має чи не найважливіше значення для плюмбум телуриду [13]. Введення цих домішок робить можливим контроль концентрації електронів як у кристалах так і у тонкоплівкових структурах PbTe, що розширює межі застосування даного матеріалу у термоелектриці [13]. Крім того, сурма надає кристалічному плюмбум телуриду надзвичайно низької (порівняно із іншими легуючими домішками) ґраткової складової теплопровідності, що безперечно

підвищує інтерес до вивчення його дії у першу чергу в якості матеріалу для термоелектричних перетворювачів енергії [14]. Відомо також, що в області малих товщин мають місце квантово-розмірні ефекти, які зумовлені зміною енергетичної структури, що суттєво впливає як на електронну, так і на фонону підсистеми [15,16].

Що стосується парофазних конденсатів, отриманих методами молекулярно-променевої епітаксії [7,9], «гарячої стінки» [10,17], газодинамічного потоку пари [18] чи відкритого випаровування [19,20], то тут важливими є питання, пов'язані із кінетикою росту та процесами самоорганізації. У даній роботі представлено результати дослідження процесів структуроутворення, а також кінетики росту у парофазних конденсатах плюмбум телуриду, легованого сурмою PbTe:Sb на підкладках із ситалу.

**I. Методика експерименту**

Парофазні наноструктури на підкладках із ситалу одержували з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі заздалегідь синтезованої сполуки PbTe:Sb зі вмістом 0,25 ат.% Sb. Температура випаровування при напilenні становила  $T_B = 970$  К, а температуру осадження змінювали в межах  $T_{IT} = (420-520)$  К.

Товщину конденсату задавали часом осадження пари  $\tau$  від 15 до 240 с та вимірювали за допомогою

Таблиця 1

Технологічні фактори осадження парофазних конденсатів PbTe:Sb/ситал та їх основні топологічні параметри. Температура випаровування  $T_B = 970$  К.

№ зразка	Технологічні фактори		Розраховані параметри					
	Температура осадження $T_{II}$ , К	Час осадження $\tau$ , с	* $h_m$ , нм	* $h_c$ , нм	* $D_m$ , нм	* $D_c$ , нм	* $R_c$ , нм	* $d$ , нм
8	470	15	21	10	34	21	1,77	60
9	470	30	45	18	72	45	1,93	90
10	470	40	63	24	74	49	1,98	100
11	470	50	74	27	92	66	2,64	400
12	470	60	33	16	73	48	1,48	590
13	470	90	42	26	108	69	2,65	460
14	470	120	85	29	89	60	2,81	510
15	470	150	104	33	102	59	2,88	540
16	470	210	143	72	149	78	3,01	810
17	470	240	161	61	153	106	3,13	1350
18	520	15	38	21	52	32	1,14	135
19	420	15	43	19	66	41	1,54	80
20	520	60	46	26	125	80	1,16	700
21	420	60	15	7	35	22	0,75	70
22	520	240	189	94	370	183	1,68	1350
23	420	240	342	178	155	112	5,72	1750
24	520	120	111	52	120	69	2,14	810
25	420	120	213	93	133	74	3,12	810

\* $h_m$ ,  $h_c$ ,  $D_m$ ,  $D_c$  – максимальні і середні значення нормальних та латеральних розмірів наноструктур,  $R_c$  – середня шорсткість,  $d$  – товщина.

Таблиця 2

Значення величин характерних часів ( $t$ ) та фактора достовірності ( $R^2$ ) апроксимованих залежностей

$H = H_0 \frac{\tau}{t} e^{-\frac{\tau}{t}}$  топологічних параметрів парофазних конденсатів PbTe:Sb/ситал за різних температур осадження ( $T_{II}$ ). Температура випарування  $T_B = 970$  К.

$T_{II}$ , К	$h_c$			$D_c$			$R_c$		
	$h_0$ , нм	$t$ , с	$R^2$	$D_0$	$t$	$R^2$	$R_0$	$t$	$R^2$
420	10	79	0,69	27	170	0,66	0,9	133	0,7
470	14	145	0,82	36	233	0,6	1,8	385	0,6
520	19	145	0,97	36	147	0,85	1,2	500	0,4

мікроінтерферометра МІІ-4. Технологічні умови вирощування парофазних структур PbTe:Sb наведено в таблиці 1.

Морфологічні особливості наноструктур у конденсатах досліджували методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) за допомогою мікроскопа "Nanoscope 3a Dimension 3000" (виробництво фірми "Digital Instruments", США) в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ). Вимірювання проводилися в центральній частині зразків, використовуючи серійні кремнієві зонди NSG-11 із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). Рельєф квадратного поля конденсату розміром 1 мкм<sup>2</sup> представлено масивом 512<sup>2</sup> точок. За результатами АСМ-досліджень у програмі Gwyddion було визначено середні та максимальні розміри наноструктур у нормальному  $h_c(h_m)$  та латеральному  $D_c(D_m)$  до поверхні підкладки напрямках, а також середню шорсткість  $R_c$  поверхні зразків (табл.1). На основі отриманих даних проведено розрахунок залежності швидкості зміни даних характеристик від технологічних параметрів.

## II. Результати дослідження та їх аналіз

Технологічні фактори осадження у значній мірі визначають процеси зародження, росту і формування окремих наноструктур, які у свою чергу є відповідальні за топологію конденсатів у цілому. До таких факторів належать час  $\tau$  і температура  $T_{II}$  осадження, температура випарування  $T_B$ . Деякі із АСМ-зображення наведені на рис.1-2. Зокрема, на рис.1 представлено 3D АСМ-зображення (I), профілограми (II) та гістограми розподілу висот  $h$  (III) конденсатів PbTe:Sb за різного часу осадження ( $\tau$ ). Як видно із АСМ-зображень, при збільшенні часу осадження (за сталих інших технологічних факторів) спостерігається тенденція до збільшення як латеральних ( $D$ ), так і нормальних ( $h$ ) розмірів наноструктур на поверхні конденсату. Це ж саме характерно і для гістограм розподілу висот  $h$  (рис.1 – III), які побудовані із кроком 5 нм. По осях ординат

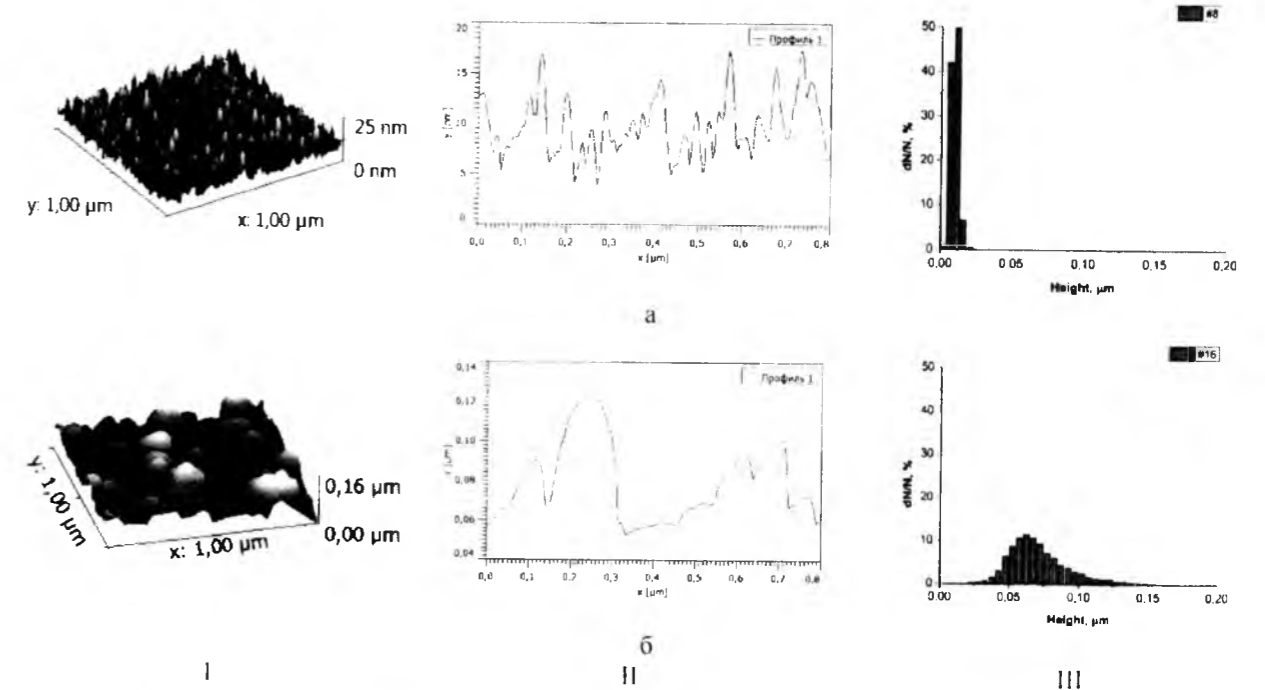


Рис. 1. 3D АСМ-зображення (I), профілограми (II) та гістограми розподілу висот (III) конденсатів PbTe:Sb, отриманих на підкладках із ситалу при різному часі осадження  $\tau$ , т.с: 15с (№8)-а, 210с (№16)-б;  $T_B = 970$  К,  $T_{II} = 470$  К.

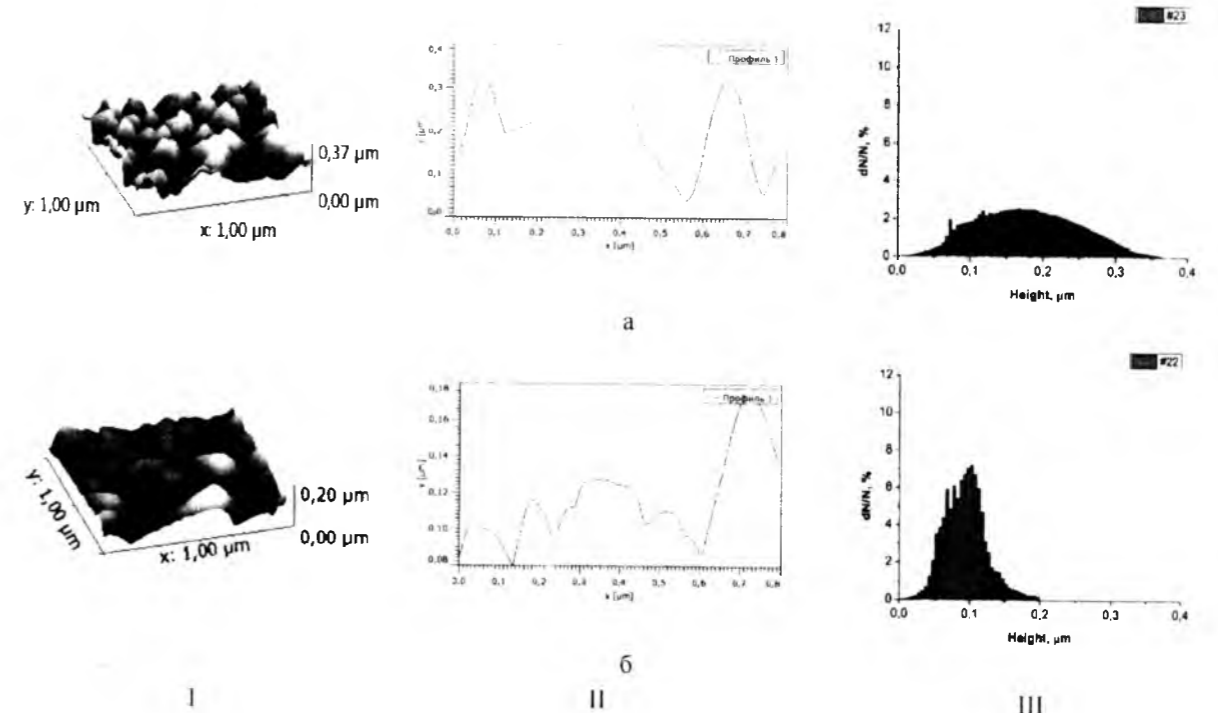


Рис. 2. 3D АСМ-зображення (I), профілограми (II) та гістограми розподілу висот (III) конденсатів PbTe:Sb, отриманих на підкладках із ситалу при різній температурі осадження  $T_{II}$ , К: 420 (№23)-а, 520 К (№22)-б;  $T_B = 970$  К,  $\tau = 240$  с.

зображено частку ( $y$  відсотках), яку займає певний інтервал висот ( $\Delta h$ ). Видно, що якщо при часі осадження  $\tau = 15$ с максимум розподілу знаходиться в інтервалі висот 10-15 нм, а його півширина складає ~ 10 нм, то при  $\tau = 210$ с максимум розподілу зміщується на бік більших значень і знаходиться в

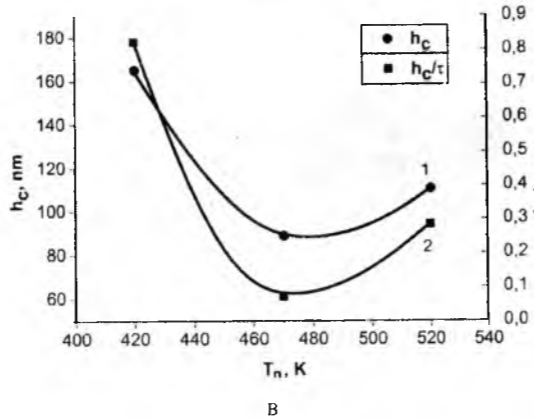
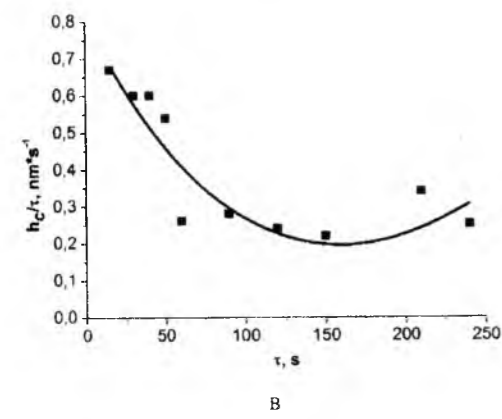
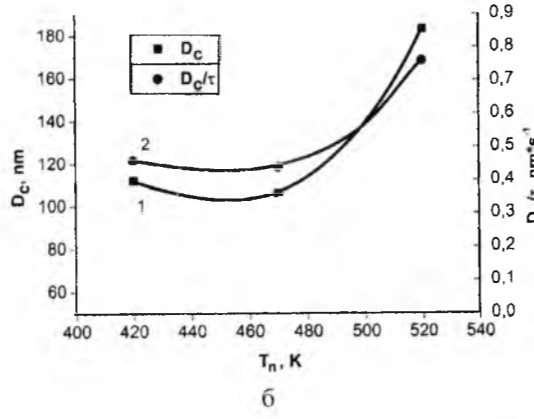
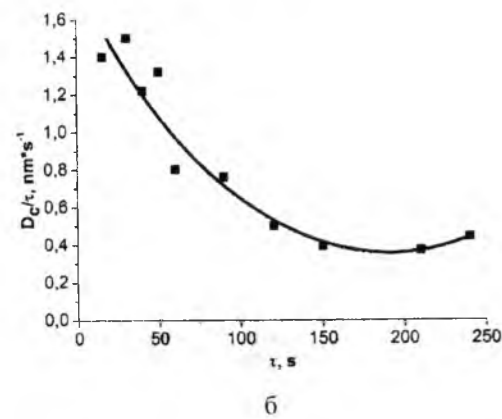
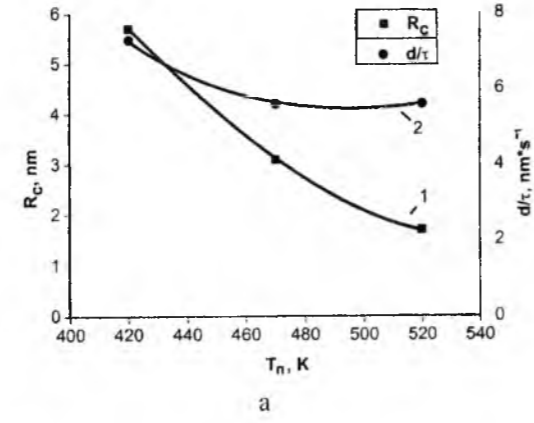
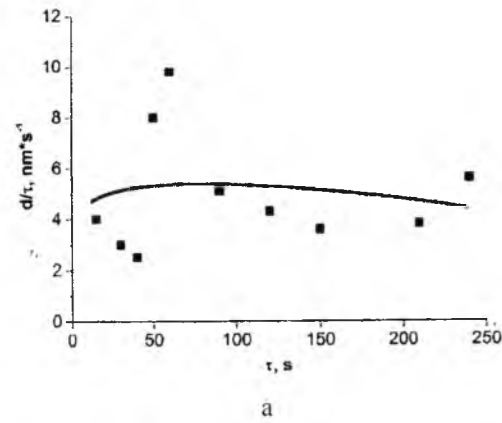
межах 60-65 нм, а його півширина складає ~ 50 нм. Це свідчить про те, що у цьому випадку має місце значний перепад висот у порівнянні із початковим етапом осадження пари. Варто відмітити, що описана вище тенденція спостерігається не лише для цих двох вибраних зразків, а і для всіх зразків даної серії в

цілому.

Що стосується залежності висот наноструктур на поверхні конденсату від температури осадження, то тут спостерігається протилежна тенденція. При збільшенні температури осадження від  $T_{II} = 420$  К до  $T_{II} = 520$  К, максимальні висоти  $h_{max}$  зменшуються від

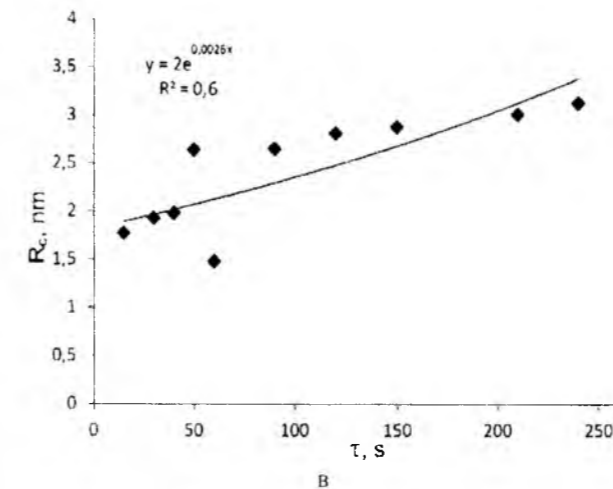
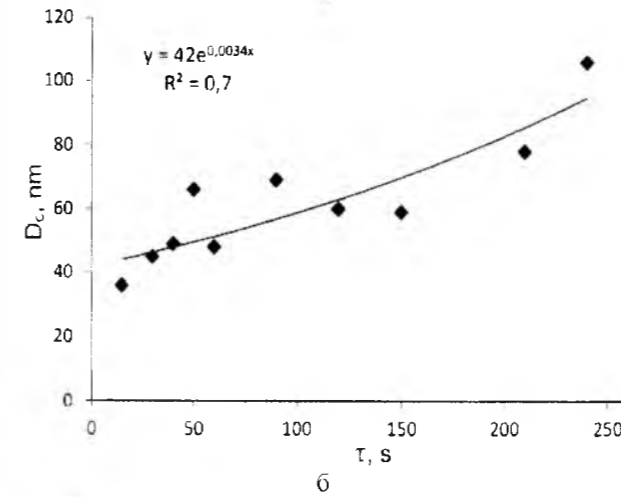
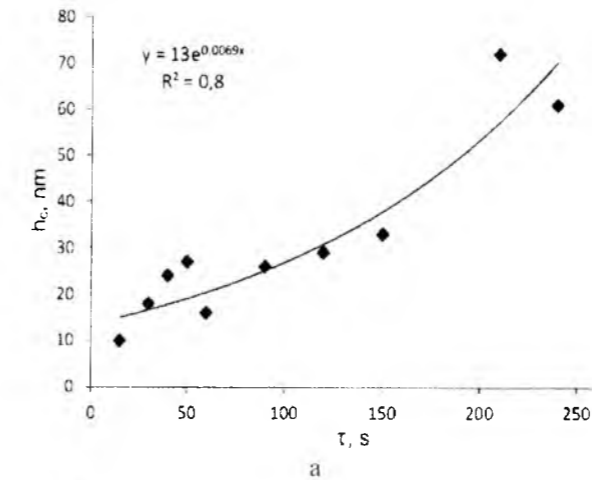
370 нм до 200 нм відповідно (рис.2).

Для того, щоб більш детально проаналізувати результати дослідження процесів структуроутворення, а також кінетику росту у парофазних конденсатах PbTe:Sb, побудовані залежності швидкості осадження  $d/\tau$  конденсату.



**Рис. 3.** Експериментальні залежності (точки) швидкості осадження ( $d/\tau$ ) (а); швидкості росту середніх латеральних розмірів ( $D_c/\tau$ ) (б); швидкості росту середніх нормальних розмірів ( $h_c/\tau$ ) (в) наноструктур конденсатів PbTe:Sb/ситал від часу осадження ( $\tau$ ). Суцільні криві - апроксимація методом найменших квадратів. Температура випаровування  $T_B = 970$  К, температура підкладки  $T_{II} = 470$  К.

**Рис. 4.** Експериментальні залежності: (а) - зміни середньої шорсткості ( $R_c - 1$ ), швидкості осадження ( $d/\tau - 2$ ); (б) - розмірів ( $D_c - 1$ ) та швидкості росту ( $D_c/\tau - 2$ ) середніх латеральних розмірів; (в) - розмірів ( $h_c - 1$ ) та швидкості росту ( $h_c/\tau - 2$ ) середніх нормальних розмірів наноструктур конденсатів PbTe:Sb/ситал від температури осадження  $T_{II}$ . Температура випаровування  $T_B = 970$  К, час осадження  $\tau = 240$  с.



**Рис. 5.** Експериментальні залежності (точки) та апроксимаційні криві ( $H = H_0 e^{\frac{\tau}{t}}$ ) (суцільні лінії) середніх нормальних  $h_c$  (а), латеральних  $D_c$  (б) розмірів, та середньої шорсткості  $R_c$  (в) наноструктур конденсатів PbTe:Sb/ситал від часу осадження  $\tau$ . Температура випаровування  $T_B = 970$  К, температура підкладки  $T_{II} = 470$  К. у -  $H$  (h, D); x -  $\tau$ .

швидкості росту латеральних  $D_c/\tau$  і нормальних  $h_c/\tau$  розмірів наноструктур від часу ( $\tau$ ) та температури осадження ( $T_{II}$ ). Так, зокрема, при збільшенні

тривалості осадження спостерігається нерівномірна залежність швидкості осадження  $d/\tau$  конденсату (рис.3 а), а при збільшенні температури підкладки, за сталих інших параметрів, відбувається поступове зменшення швидкості осадження  $d/\tau$  (рис.4 а). Виявлений факт можна пояснити збільшенням впливу десорбційних процесів, відбувається збільшення реєпарування адатомів з поверхні підкладки.

При зміні температури підкладки спостерігається дещо інша тенденція. Якщо при її підвищенні швидкість росту латеральних розмірів  $D_c/\tau$  збільшується (рис.4 б), то нормальних  $h_c/\tau$  зменшується (рис.4 в). Такий характер можна пояснити збільшенням ролі дифузійних процесів в напрямку, паралельному до поверхні підкладки, і відповідне їх зменшення в нормальному.

Для встановлення особливостей кінетики процесу формування поверхневих нанокристалічних об'єктів, було проведено розрахунок характерних часів ( $t$ ) їх вагнерівського і дифузійного механізмів росту. Для цього здійснено апроксимацію результатів експерименту (рис.5) експоненційною залежністю виду:

$$H = H_0 e^{\frac{\tau}{t}}$$

де  $t$  - характерний час;  $\tau$  - час осадження;  $H$  -  $h_c$ ,  $D_c$ ;  $H_0$  - деяка стала величина ( $H_0 = h_0, D_0$ )

Апроксимацію здійснювали для декількох часових інтервалів, за яких були різні значення сталої температури підкладки ( $T_{II}$ ) (табл.2). Виявлено, що для середніх нормальних розмірів  $h_c$  характерний час збільшується при підвищенні температури підкладки ( $T_{II}$ ). Якщо при  $T_{II}=420$  К він складає  $t = 75$  с, то при  $T_{II}=(470-520)$  К його значення становить  $t=145$ с. Для середніх латеральних розмірів  $D_c$  така залежність не проявляється (табл.2). Крім того, якщо ж порівнювати характерні часи росту для латеральних і нормальних розмірів, то ми бачимо, що при малих ( $T_{II}=420$  К) та середніх ( $T_{II}=470$  К) температурах осадження вони відрізняються приблизно вдвічі (табл.2), при цьому більшим є час для  $D_c$ . Тому можна стверджувати про перевагу саме вагнерівського електронного механізму росту за невисоких температур осадження. При збільшенні ж температури підкладки до  $T_{II} = 520$  К, характерні часи для середніх нормальних  $h_c$  та латеральних  $D_c$  вирівнюються та становлять 145 с і 147 с відповідно. У даному випадку реалізуються одночасно два процеси (вагнерівський і дифузійний) з однаковою ймовірністю.

## Висновки

1. Представлено результати АСМ-дослідження топологічних особливостей наноструктур PbTe:Sb/ситал, отриманих відкритим випаровуванням у вакуумі за різних технологічних факторів.
2. Показано, що при збільшенні часу осадження характерним є збільшення як латеральних, так і нормальних до підкладки розмірів нанокристалів, а також величини шорсткості



конденсатів. При цьому швидкості росту середніх латеральних ( $D_c/\tau$ ) і нормальних розмірів ( $h_c/\tau$ ) зменшуються. При збільшенні температури осадження  $T_{II}$  швидкість росту латеральних розмірів  $D_c/\tau$  збільшується а нормальних  $h_c/\tau$  — зменшується.

осадження перевагу має вагнерівський механізм росту, а більш високі температури  $T_{II}$  зумовлюють реалізацію як вагнерівського, так і дифузійного механізмів.

*Автори висловлюють щирю вдячність проф. Фреїку Д.М за постановку задачі дослідження та обговорення отриманих результатів.*

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

3. Встановлено, що підвищення температури осадження в інтервалі  $T_{II} = (420-520)$  К за сталих значень температур випаровування  $T_V = 970$  К та часу осадження  $\tau$  сприяє збільшенню за розмірами нанокристалітів у латеральному, та їх зменшення в нормальному напрямках до підкладки.
4. Виявлено особливості кінетики процесу формування поверхневих нанокристалічних об'єктів. Показано що при малих температурах

Y.P. Saliy, I.S. Bylina, L.Yo. Mezhylovska, V.V. Bachuk, V.V. Myhailiuk

## Kinetics and Mechanisms of Growth of Nanostructures in Vapor-Phase Condensates PbTe:Sb on Ceramics

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

Presented by the results of AFM analysis of the formation of nanostructures in condensates PbTe:Sb substrates of glass ceramics obtained by open evaporation under vacuum at deposition temperature  $T_S = (420-520)$  K and deposition times  $\tau = (15-240)$  s. Temperature evaporation amounted  $T_V = 970$  K. Installing increase of both lateral and normal size of nanostructures on the surface of the condensate vapor deposition time  $\tau$ . The features of kinetics of formation of nanocrystal surface objects and characteristic times of wagner and diffusion mechanisms of growth.

**Keywords:** Lead telluride, vapor-phase condensates, nanostructures, growth mechanisms.

- [1] G.P. Agrawal and N.K. Dutta, Semiconductor Lasers (Van Nostrand Reinhold, New York, 1993).
- [2] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межилівская. Физика и технология полупроводниковых пленок (Вища школа. Львів. 1988).
- [3] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. Наноструктурированные халькогениды свинца: монография (ЯрГУ. Ярославль, 2011).
- [4] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.A. Us, M.S. Dresselhaus, and S.B. Cronin. Nanotechnology. Vol. 14, 53 (2003).
- [5] Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, Л.І. Никируй. ФХТТ. 7(3), 405 (2006).
- [6] X. Qiu, Y. Lou, A.C.S. Samia, A. Devadoss, J.D. Burgess, S. Dayal, and C. Burda. Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 44, 5855 (2005).
- [7] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, G. Bauer // Science. Vol. 282, 734 (1998)
- [8] S. O. Ferreira, B. R. Neves, R. A. Magalhaes-Paniago, A. Malachias, P. H. O. Rappl, A. Y. Ueta, E. Abramof, M. S. Andrade. J. Cryst. Growth. Vol. 231 (1-2), 121 (2001)
- [9] K. Alchalabi, D. Zimin, G. Kostorz, H. Zogg. Phys. Rev. Lett. Vol. 90 (2), 026104 (2003)
- [10] В. Н. Водопьянов, А. П. Бахтинов, Е. И. Слынько, Г. В. Лашкарев, В. М. Радченко, П. М. Литвин, О. С. Литвин. Письма в ЖТФ. 31 (16), 88 (2005)
- [11] Л.Н. Бытенський, В.И. Кайданов, В.П. Максенко, Р.Б. Мельник, С.А. Пемов. Физика и техника полупроводников. 18(3), 489 (1984).
- [12] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Физика и техника полупроводников, 28(3), 369 (1994).
- [13] E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, O.S. Vodorez. Functional materials. 13(4), 571 (2006).
- [14] J. He, J. R. Sootsman, S. N. Girard, J.-C. Zheng, J. Wen, Y. Zhu, M.G. Kanatzidis, V. P. Dravid. J. AM. CHEM. SOC. Vol. 132, 8669 (2010).
- [15] Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, М.О. Галушак, Я.С. Яворський, Ю.В. Лисюк. Журнал нано- та електронної фізики. 4(2), 02019-1 (2012)
- [16] Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, Ю.В. Лисюк. ФХТТ. 12(2), 350 (2011).
- [17] Д.М. Фреїк, І.М. Ліщинський, П.М. Литвин, В.В. Бачук. ФХТТ. 9(4), 529 (2008).
- [18] Д.М. Фреїк, П.М. Литвин, І.І. Чав'як, І.М. Ліщинський, В.В. Бачук. ФХТТ. 10(4), 789 (2009).
- [19] Д.М. Фреїк, Я. П. Салій, І.М. Ліщинський, В.В. Бачук, Н.Я. Стефанів. Журнал Нано- та Електронної Фізики. 4(2), 02012-1 (2012).
- [20] Я.П. Салій, В.В. Бачук, Д.М. Фреїк, І.М. Ліщинський. ФХТТ. 13(2), 379 (2012)

В.М. Пилипів, А.М. Бойчук, П.О. Сулим, С.В. Войтків, Т.Я. Бойчук, М.І. Гасюк

## Електростимульована дифузія іонів літію в нанорозмірні фракції модифікованої літій-марганцевої шпінелі

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, email: boychukam@rambler.ru

В роботі досліджено кінетику електростимульованої дифузії іонів літію в нанорозмірні частинки модифікованої залізом літій-марганцевої шпінелі. Показано, що електрохімічна реакція при розряді літійових джерел струму з катодами на основі синтезованих матеріалів має кілька етапів. На основі імпедансних досліджень встановлено вплив площі поверхні на співвідношення адсорбції іонів літію поверхню шпінелі та власне впровадженням гостей іонів в структуру катодно-активного матеріалу при розряді літійових джерел струму.

**Ключові слова:** нанорозмірна шпінель, питома поверхня, імпеданс, електростимульована дифузія

Стаття поступила до редакції 07.03.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

Технологічні підходи до удосконалення літійових джерел струму циклічного типу роботи стосуються не лише їх конструкції, а й модифікації матеріалів електродів, що використовуються в них. Так як катодні елементи визначають ємнісні характеристики пристроїв генерування електроенергії, основні намагання підвищити питому показники роботи стосуються саме катодної підсистеми літійових акумуляторів. Сучасні споживачі енергії портативних джерел енергії вимагають високої потужності роботи, що забезпечується високими струмами обміну та можливістю роботи в умовах великої кількості циклів. Тому важливо отримати катодний матеріал з оптимальними структурними та морфологічними характеристиками.

Літій-марганцева оксидна шпінель використовується як основа катодної композиції вторинних джерел струму [1-3]. Тому важливо забезпечити стабільність структури цього матеріалу та виключити можливості незворотних фазових переходів, що можуть виникати при ступенях гостьового навантаження літієм  $x=1$  на формульну одиницю шпінелі. Катіонні заміщення в шпінельній матриці частково усувають ефект структурних спотворень при інтеркаляції літію [4-9]. Разом з тим, велика розвинута поверхня та висока дисперсність катодно-активного матеріалу дозволяють використовувати ЛДС в умовах великих струмів заряд-розряду, що важливо для роботи електромобілів [10, 11]. Публікації, що стосуються аналізу кінетики інтеркаляції літію, показують, що у

випадку використання нанорозмірних фракцій катоду важливу роль відіграють поверхневі явища. Тому важливими є дослідження співвідношення власне інтеркаляції та осідання іонів літію на поверхню шпінелі.

В роботі проведені дослідження закономірностей електростимульованої дифузії іонів літію в нанорозмірні фракції шпінелі  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$  та встановлений вплив поверхні на процеси перенесення заряду в макетах літійових джерел струму

### I. Методика проведення досліджень

Золь-гель синтез нанодисперсних порошоків  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$  відбувався за наступною процедурою. Спочатку отримувались 0,2M розчини прекурсорів  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , розрахованих в стехіометричному співвідношенні, в дистильованій воді при температурі  $60^\circ\text{C}$ . Розчини змішувались шляхом покрпельного додавання з одночасним перемішуванням в магнітній мішалці. До отриманого колоїду додавався аміак для досягнення рівня  $\text{pH} = 4$ , після чого його помішали в термостат для висушування і формування золю, а потім гелю при температурі  $60^\circ\text{C}$ . Далі проводився відпал останнього при температурах  $600^\circ\text{C}$  та  $800^\circ\text{C}$ .

Для визначення структури та фазового складу отримані зразки досліджувались рентгенівським дифракційним методом при кімнатній температурі з допомогою дифрактометра ДРОН 3 (мідне випромінювання) в діапазоні кутів  $15 < 2\theta < 65$ . Обробка рентгенівських дифрактограм

здійснювалася за допомогою комп'ютерної програми FullProf

Визначення структурно-адсорбційних характеристик проводилося шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту при температурі  $T = 77\text{ K}$  на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у вакуумній камері із залишковим тиском  $\sim 1,3\text{ Па}$  при температурі  $373\text{ K}$  протягом 2 годин.

Електрохімічні комірки збирались в герметичному скляному боксі. Анод виготовляли напрусуванням металічного літію на нікелеву сітку. Катоди формувались у вигляді прямокутника з нікелевої сітки, на яку наносився пастоподібний катодно-активний колоїд із досліджуваного катодного матеріалу на 88 %, струмопровідної добавки та 2 % мас. зв'язуючого агента – тefлонового порошку, розчиненого в ацетоні. Після висушування катоди просочувалися органічним електролітом (розчин солі  $\text{LiBF}_4$  у  $\gamma$ -бутиролактоні) за пониженого тиску в атмосфері аргону. Висушування деталей корпусу проводилося в муфельній печі протягом 1,5 години за температури  $100\text{-}120^\circ\text{C}$ . Герметизовані джерела струму витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год для реалізації процесів релаксації. Діаграми Найквіста електрохімічних комірок одержували з використанням приладу Autolab PGSTAT/FRA-2 в інтервалі частот  $10^{-2}\text{-}10^5$  Гц. Імпедансні дослідження електрохімічних комірок проводились на першому циклі розряду.

### II. Результати досліджень та їх обговорення

Золь-гель синтез нанодисперсних порошоків шпінелі проводився з різною кінцевою температурою відпалу, що дозволило встановити вплив температурного фактору на структурні параметри отриманих матеріалів. Вибір температури відпалу проводився після аналізу дериватограм, зображених на рис. 1.

Достатньо велика маса зразка втрачається в діапазоні температур  $150\text{-}200^\circ\text{C}$ , а також в межах  $350\text{-}400^\circ\text{C}$ . Піки на горивих ДТА вказують на перебіг двох екзотермічних реакцій в цих температурних межах. Можна припустити, що перша втрата маси і виділення теплоти пов'язане з втратою значної кількості води з висушеного гелю, інша – з вигоранням залишків нітратів, що супроводжується і різким запахом при спостереженні за процесом термічної обробки.

Рентгенограми зразка з заміщенням залізом величиною  $y = 0,05$  представлені на рис. 2. Відпал при температурах  $600^\circ\text{C}$  і  $800^\circ\text{C}$  приводить до утворення однофазних шпінельних сполук, причому підвищення температури впливає на ширину рефлексів на дифрактограмах, причина чого буде пояснена нижче.

В таблиці 1 представлені параметри уточнення

структури для всіх досліджуваних систем. В ній подані очікувані склади відповідно до шихти та розрахований за повнопрофільним аналізом Рітвелда реальний вміст катіонів в межах підграток

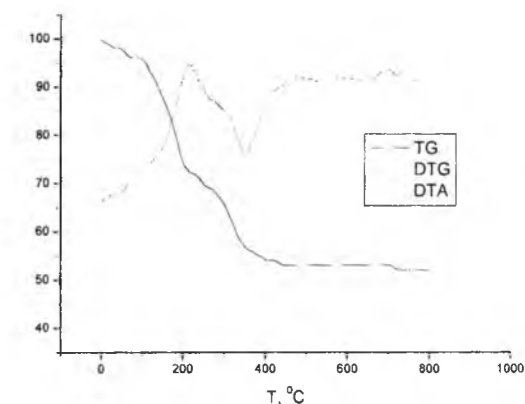


Рис. 1. Криві ТГ, ДТГ та ДТА золь-гель синтезованих зразків.

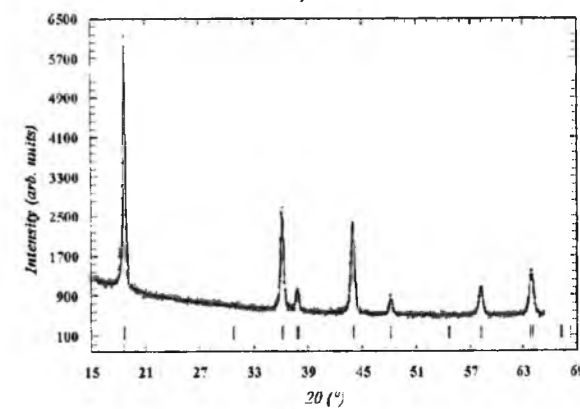
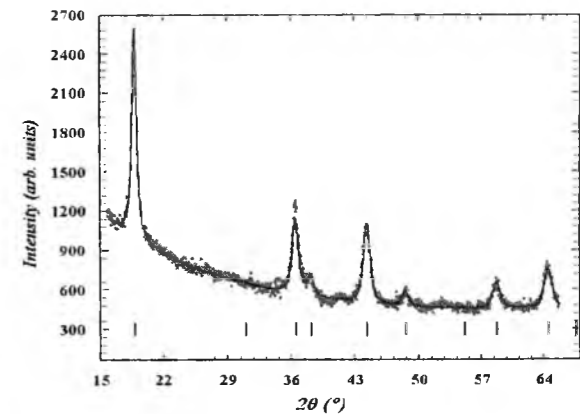


Рис. 2. Дифрактограми зразка  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$  при температурі відпалу  $600^\circ\text{C}$  (а) та  $800^\circ\text{C}$  (б).

Таблиця 1

Параметри уточнення структури зразків		
Температура відпалу	Стала гратки	Розподіл катіонів
600	8.1689	$(\text{LiFe}_{0.04})_{\text{A}}[\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{1.94}]_{\text{B}}\text{O}_{3.96}$
800	8.2354	$(\text{LiFe}_{0.04})_{\text{A}}[\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{1.94}]_{\text{B}}\text{O}_{3.99}$

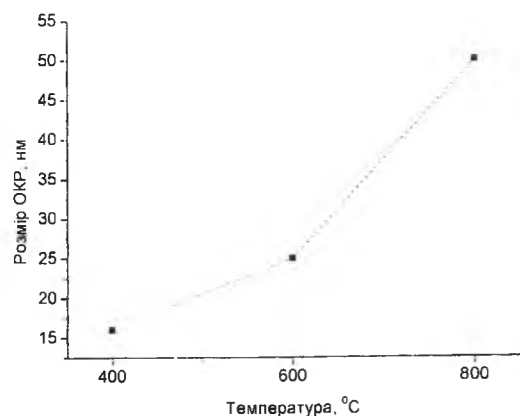


Рис. 3. Залежність розмірів ОКР від температури спікання шпінелі.

Таблиця 2

Величина питомої поверхні шпінелі при різних температурах відпалу

Температура відпалу	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г
600 °C	16
800 °C	4

шпінельної фази.

Очікуваний вміст катіонів дещо відрізняється від отриманого внаслідок наближення експериментальних дифрактограм до теоретичних профілів фаз, присутніх в наших системах. Стала ґратки зростає при збільшенні вмісту заліза для кожної з температур відпалу і в загальному є вищими для систем, відпалених при температурі 800 °C. Властивості полікристалічного матеріалу або порошку з кристалічних зерен суттєво залежить від розмірів. Для нанорозмірних кристалітів (менше 100 нм) має місце відбивання не тільки під кутом Бреґга. Тому на дифрактограмах спостерігається уширення дифракційних ліній, яке буде тим більше чим менший розмір кристалітів.

Золь-гель синтез був використаний нами для того, щоб отримати дрібнодисперсні матеріали, що дає певні переваги при використанні їх в ролі катодно-активного елемента ЛДС. Тому встановлення залежності параметрів полікристалів шпінелі від умов синтезу є дуже важливим.

На рис. 3 показана залежність розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) рентгенівських променів від температури відпалу.

Такі дані свідчать про те, що зростання температури відпалу закономірно приводить до агломерації кристалітів та утворення частинок відносно великих розмірів. Іншим критерієм вибору умов синтезу є величина питомої поверхні кінцевого продукту, яка у нас визначалася методом BET.

В таблиці 2 представлена залежність питомої площі поверхні від температури відпалу шпінелі.

Враховуючи складність процесів, що протікають в електрохімічних системах, найбільш інформативним методом дослідження є імпедансна

спектроскопія. З експериментальних імпедансних спектрів можна отримати комплексну інформацію як про перенесення електронів, так і про кінетику фарадеївських процесів, а також вивчати їх протягом роботи джерела струму.

Враховуючи складність процесів, що протікають в електрохімічних системах, найбільш інформативним методом дослідження є імпедансна спектроскопія. З експериментальних імпедансних спектрів можна отримати комплексну інформацію як про перенесення електронів, так і про кінетику фарадеївських процесів, а також вивчати їх протягом роботи джерела струму.

Гальваностатичний розряд проводився при різних величинах струмів для встановлення впливу швидкості розряду на параметри імпедансних спектрів в процесі інтеркаляції літію. Зростання розрядного струму в 2 рази приводить до спаду питомої ємності від величини 140 Агод/кг (струм 0.15 С) до 80 Агод/кг (струм 0.3 С). На рисунку 4 наведені експериментальні діаграми Найквіста макетів джерел струму на основі  $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$  при різних питомих накопичених ємностях катодів.

Високочастотна ділянка всіх спектрів є чітко вираженою дугою півкола, радіус якої зростає при збільшенні концентрації літію в катоді (рис. 5). За

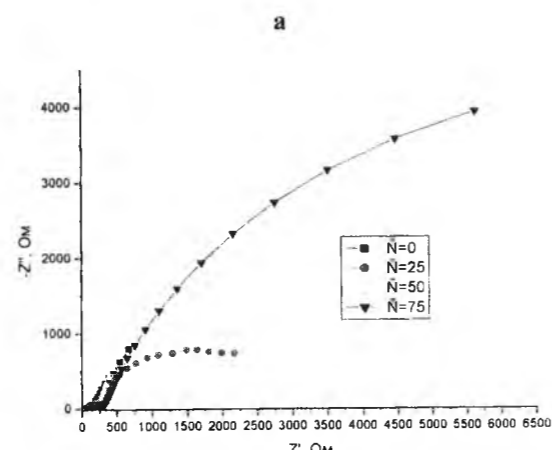
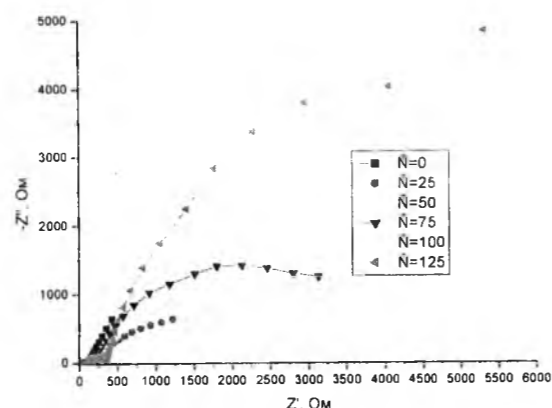


Рис. 4. Діаграми Найквіста електрохімічної комірки при різних струмах розряду (а – 0,15 С, б- 0,3 С).

низьких частот годограф переходить у поляризаційну вітку, яка нахилена під різними кутами в залежності від ступеня літіювання. Зростання високочастотного півкола є найбільшим на початку розряду. При ємностях порядку 50 - 75 Агод/кг зростання відсутнє, а на кінцевому етапі розряду радіус півкола знову зростає.

Всі спектри моделюються одною схемою (рис. 6), яка складається з омичного опору та двох послідовних ланок з паралельними комбінаціями опору та елемента зсуву фази (CPE). Елемент постійного зсуву фази, який має різний фізичний зміст в залежності від коефіцієнта фрактальної розмірності, був обраний нами для гнучкості фізичної моделі перебігу електрохімічної реакції впровадження літію в катодну матрицю при розряді джерела струму. Значення елементів змодельованої схеми представлені в таблиці 3.

Про фізичний зміст кожного з цих елементів можна судити, в тому числі, по зміні їхньої величини в процесі розряду електрохімічної комірки.

Опір  $R_0$  є опором підвідних контактів та всіх інших

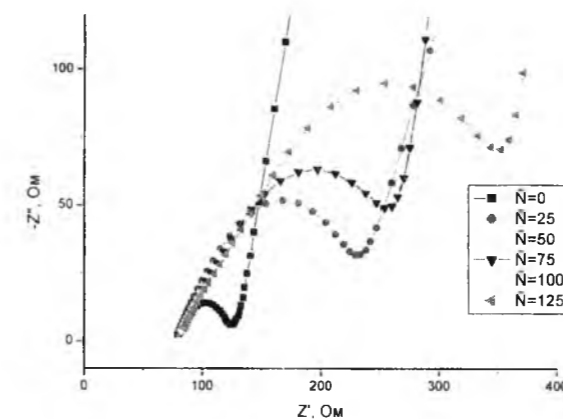


Рис. 5. Високочастотна ділянка імпедансного спектру при різних накопичених ємностях.

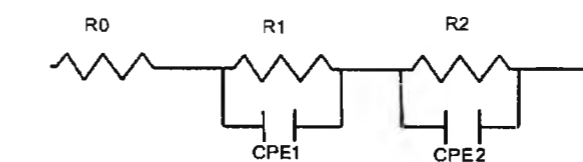


Рис. 6. Еквівалентна схема, що моделює імпедансні спектри електрохімічної комірки.

омічних елементів, що не входять до подвійних електричних шарів і дифузійних областей. Це підтверджує і той факт, що протягом розряду величина  $R_0$  змінюється в незначних межах (в таблиці на представлено). Друга ланка є суперпозицією опорів, що відповідають за перенесення заряду через границю електроліт/пасивний шар, через пасивний шар і через границю пасивний шар/шпінель. Остання, низькочастотна ланка, пов'язана з перенесенням заряду всередині катодного матеріалу, тобто власне інтеркаляцію літію.

Зростання опору  $R_1$  пов'язане з накопиченням іонів літію на поверхні катоду та зростанням при

цьому товщини перехідного шару на межі електроліт-електрод. При ємностях порядку 75 Агод/кг зростання опору  $R_1$  припиняється. Це можна пояснити початком інтенсифікації електростимульованої дифузії іонів літію в матрицю катоду, відповідно зменшення кількості іонів літію, що залишається в межах перехідного шару.

В такому випадку варто аналізувати також зміни коефіцієнтів фрактальної розмірності для випадку різних величин розрядних струмів. На рисунку 6 представлена залежність параметрів CPE-T та CPE-P, отриманих шляхом моделювання імпедансних годографів комірок в процесі розряду при різних величинах розрядного струму.

Це підтверджує наші припущення про те, що в умовах великих струмів розряду інтеркаляція літію власне в катодну матрицю відбувається не відразу і не на велику глибину, що зумовлено блокуванням гостьових позицій при великому потоці іонів літію. Можна припустити також, що електрохімічна реакція за участі іонів літію відбувається поетапно. Спочатку відбувається осідання іонів літію на поверхні інтеркалату та зростання товщини перехідного шару на межі електроліт – катод, що підтверджується зростанням радіуса високочастотного півкола на

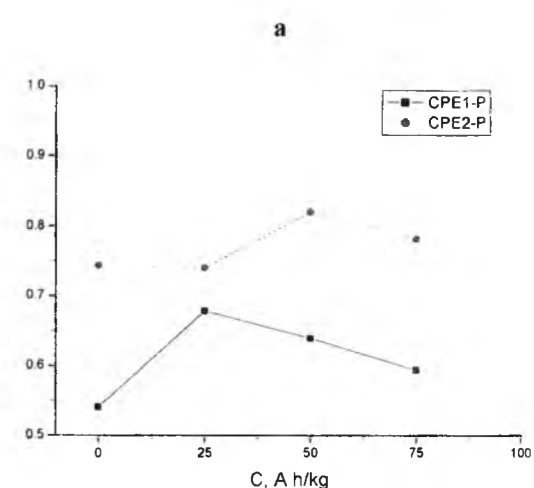
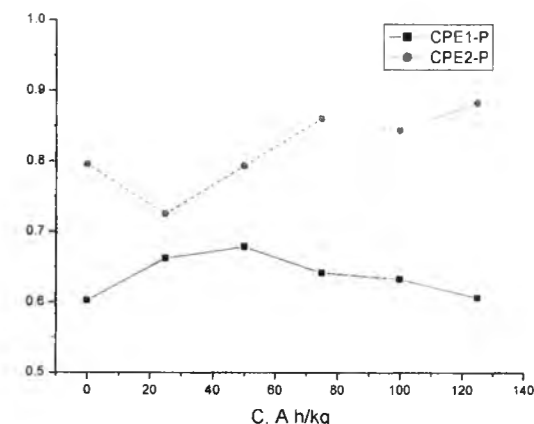


Рис. 7. Значення елементів CPE-P для комірок при розряді різними струмами(а – 0,15 С, б- 0,3 С).

Таблиця 3

Значення елементів електричної еквівалентної схеми (струм 0.15С)

C	R <sub>1</sub>	CPE1-T	CPE1-P	R <sub>2</sub>	CPE2-T	CPE2-P
0	51,94	0,000125	0,6023	5010	0,0125	0,7954
25	161,1	0,000086	0,6623	1807	0,0037	0,7253
50	182,4	0,000072	0,6786	2582	0,0014	0,7934
75	192,4	0,000088	0,6416	3534	0,0012	0,8602
100	230,2	0,000088	0,6327	2001	0,0017	0,8437
125	299,8	0,000093	0,6067	11006	0,0011	0,8830

імпедансних спектрах. Критична концентрація літію в сформованому шарі приводить до дифузії літію вглиб катоду, що підтверджується припиненням росту опору R<sub>1</sub> та екстремумами функцій CPE-P. На завершальному етапі розряду комірки відбувається знову накопичення літію в межах перехідного шару.

інтеркаляція відбувається поетапно з початковим осіданням іонів літію на поверхні, інтеркаляцію літію, і осіданням на поверхні внаслідок неможливості впровадження в заблоковані канали шпінелі

## Висновки

Синтезована золь-гель методом літій-марганцева шпінель, заміщена іонами заліза, використана як основа катодної композиції літійових джерел струму. На основі результатів рентгенівської дифрактометрії встановлено, що отримані зразки є однофазними з локалізацією іонів заліза в обох підгратках. Встановлено, що макети ЛДС з катодом на основі синтезованих сполук володіють максимальною питомою розрядною ємністю порядку 140 А·год/кг (0,15 С) та 90 А·год/кг (0,3С). Встановлено, що

*Пилипів В.М.* – д.ф.-м.н., професор, декан факультету математики та інформатики;  
*Бойчук А.М.* – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
*Сулим П.О.* – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
*Войтків С.В.* – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
*Бойчук Т.Я.* – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
*Гасюк М.І.* – студент фізико-технічного факультету.

- [1] I.M. Gasyuk, Фізика і хімія твердого тіла 12(2), 275 (2011).
- [2] В.О. Сычева, А.В. Чуриков, Электрохимическая энергетика 9(4), 175 (2009).
- [3] M.M. Thackeray, Y. Shao-Horn, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, E. Skinner, J.T. Vaughey, S.A. Hack, Electrochemical and Solid State Letters 1, 7-9 (1998).
- [4] Min-Woo Jang, Hun-Gi Jung, Bruno Scrosati, Yang-Kook Sun, J. of Power Sources. 220, 354 (2012).
- [5] J. Molenda, J. Marzec, K. S. Wierczek, D. Pal Cubiak, W. Ojczyk, M. Ziemnicki, Solid State Ionics. 175, 297 (2004).
- [6] Fabio A. Amaral, Nerilso Bocchi, Ricardo F. Brocenschi, Sonia R. Biaggio, Romeu C. Rocha-Filho, Journal of Power Sources 195, 3293 (2010).
- [7] Tsutomu Ohzuku, Kingo Ariyoshi, Sachio Takeda, Yoichi Sakai, Electrochimica Acta. 46, 2327 (2001).
- [8] Tao Li, Weihua Qiu, Hailei Zhao, and Jingjing Liu, Journal of University of Science and Technology Beijing 15, 187 (2008).
- [9] J.L. Wang, Z.H. Li, J. Yang, J.J. Tang, J.J. Yu, W.B. Nie, G.T. Lei, Q.Z. Xiao, Electrochimica Acta 75, 115 (2012).
- [10] Hong-Wei Chan, Jenq-Gong Duh, Shyang-Roeng Sheen, Su-Yueh Tsai, Chi-Rung Lee, Surface & Coatings Technology 200, 1330 (2005).
- [11] Won-Hee Ryu, Ji-Yong Eom, Ri-Zhu Yin, Dong-Wook Han, Won-Keun Kim and Hyuk-Sang Kwon, J. Mater. Chem., 21, 15337 (2011).

## V.M. Pylypiv, A.M. Boychuk, P.O. Sulym, S.V. Voytkiv, T.Ya. Boychuk, M.I. Gasyuk Electrically Stimulated Diffusion of Lithium Ions in Nanoscale Fraction of Modified Lithium Manganese Spinel

SHEE «Vasyl Stefanyk Precarpathian National University», 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine  
 email: bojchukam@rambler.ru

The kinetics of the electrically stimulated diffusion of lithium ions in iron modified lithium manganese spinel nanoscale particles have been investigated. It is shown, that the electrochemical reaction during discharge of lithium batteries with synthesized materials cathodes based has several steps. The influence of surface area on the ratio of lithium ions adsorption on the spinel surface and actual intercalation of "guest" ions in the structure of the cathode active material during discharge of lithium power sources based on impedance investigations has been studied.

**Keywords:** nanosized spinel, the specific surface, impedance, electrically stimulated diffusion.



УДК 535.535.51

ISSN 1729-4428

Н.Д. Фреїк

## Термодинаміка і кристалохімія дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду ZnTe (Огляд)

ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника",  
буль. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: freik@pu.if.ua

На основі використання квантово-хімічних методів визначено характеристичні функції кристалів цинк телуриду: енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , ентропії  $\Delta S$ , енергії Гіббса  $\Delta G$  та теплоємності при сталому тиску  $C_p$  та сталому об'ємі  $C_v$ . Отримано аналітичні вирази для їх температурних залежностей.

Методом термодинамічних потенціалів та квазіхімічних реакцій утворення точкових дефектів досліджено дефектну підсистему кристалів ZnTe в умовах двотемпературного відпаду у парі компонентів. Розраховано концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в залежності від температури відпаду  $T$  та парціального тиску пари компонентів  $P_{Zn}$ ,  $P_{Te}$ . Знайдено значення констант квазіхімічних реакцій утворення дефектів у цинк телуриді.

Використовуючи кристалоквазіхімічні формули показано, що домінуючими дефектами для матеріалу р-типу (p-ZnTe) є вакансії цинку  $V_{Zn}^{2-}$  та міжвузловий телур  $Te_i^{2-}$ .

**Ключові слова:** цинк телурид, точкові дефекти, термодинаміка, кристалохімія.

Стаття поступила до редакції 07.03.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

Підвищений інтерес до напівпровідників  $A^IVB^VI$  і, зокрема, ZnTe, викликаний через їх практичне використання (світлодіоди і лазери ближнього інфрачервоного і видимого діапазону оптичного спектру, сонячні елементи, датчики рентгенівського і гама-випромінювання, бар'єрний матеріал для створення низькорозмірних структур – квантові точки, квантові ями, надгратки, тощо), модельних об'єктів для теоретичних досліджень [1, 2]. Однак, широкому практичному застосуванню цинк халькогенідів до сьогоденного часу перешкоджають значні технологічні труднощі їх отримання з контрольованими електрофізичними параметрами, які, в свою чергу, визначаються різного роду дефектами кристалічної ґратки. Не дивлячись на багаточисельні дослідження, ще і тепер багато питань, пов'язаних із сполуками  $A^IVB^VI$ , залишаються не з'ясованими [3-5]. Наприклад, немає надійних відомостей про дефектну структуру більшості глибоких і дрібних центрів люмінесценції та їх взаємодії з ґраткою. Серйозною проблемою є відсутність достовірних даних про природу і зарядовий стан точкових дефектів та їх вплив на комплекс кінетичних властивостей. Крім того, не

в'яснені до кінця механізми формування заданого типу провідності

Зауважимо, що концентрації точкових дефектів, які визначають основні фізико-хімічні властивості матеріалу, залежить від їх термодинамічних параметрів, величини відхилення від стехіометрії, порогової енергії зміщення атомів і подальших процесів анігіляції дефектів при їх відпаді, а також від інших зовнішніх впливів. У роботі крім розрахунків методами ab initio і термодинамічних потенціалів основних енергетичних характеристик наведено дані про зарядовий стан дефектів, представлено результати експериментальних даних та теоретичного аналізу реалізації заданого типу провідності у залежності від стехіометрії. На основі кристалохімічного підходу представлено аналіз механізмів утворення домінуючих точкових дефектів як у чистій бінарній сполуці ZnTe, а також при її самолегуванні цинком (n-ZnTe) та телуром (p-ZnTe).

### I. Фізико-хімічні властивості

Одним з найважливіших питань дослідження кристалічної структури монокристалів, зокрема напівпровідників типу  $A^IVB^VI$ , є вивчення залежностей

фізико-хімічних властивостей від температури і тиску цих матеріалів. Цю інформацію частково містять P-T-X (тиск-температура-склад) фазові діаграми.

Діаграма стану системи Zn-Te представлена на рис. 1. У системі присутня одна сполука ZnTe, яка плавиться конгруентно при 1512 К [2] і утворює вироджені евтектики зі своїми компонентами. Згідно даних роботи [3] температура плавлення ZnTe складає 1568 К. У роботі [2] повідомляється про те, що в сполуці ZnTe наявне відхилення від стехіометрії на боці надлишку телуру до 50,02 ат.%, що відповідає  $\sim 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> [1]. Крім того, слід зауважити, що згідно даних [4] виявлено також помітну нестехіометрію на боці надлишку цинку [6]. Це означає, що ZnTe, у досліджуваному інтервалі температур, є двосторонньою, а не односторонньою фазою, як вважалося раніше на основі результатів електрофізичних вимірювань.

За квазірівноважних умов росту цих кристалів далеко не завжди забезпечується пряма залежність їх фізичних властивостей від складу, оскільки внаслідок ретроградного характеру лінії солідусу на перетині T-x фазової діаграми (рис. 2) концентрація вільних носіїв визначається важкоконтрольованою взаємодією стехіометричних дефектів і легуючих

(фонових) домішок.

Для ZnTe характерне існування трьох поліморфних модифікацій: до 8,9-9,5 ГПа – кубічної (сфалерит F43m) (рис. 3), вище 8,9-9,5 ГПа – тригональної (кіновар R321) і вище 11,5 - 13 ГПа орторомбічної (Cmcm) [11]. Однак, структура кіноварі в ZnTe зберігає координаційне число  $z = 4$ , так як у початковій кубічній фазі, на відміну від

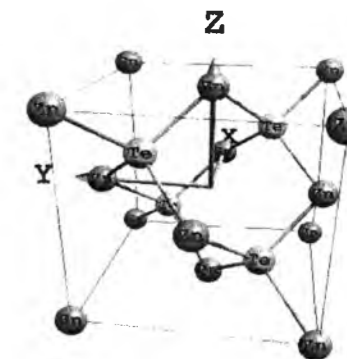


Рис. 3. Структура сфалеритної модифікації кристалів  $\beta$ -ZnTe [2].

деяких інших напівпровідників  $A^IVB^VI$  [11].

Параметр ґратки кубічної модифікації ZnTe  $a = 6,098 \text{ \AA}$  [7], відстань Zn-Te – 2,64  $\text{ \AA}$ , Zn-Zn 4,32  $\text{ \AA}$  [12]. Стає ґратки залежить від температури наступним чином (273 – 723 К):

$$a = 6,1015 + 5,157 \cdot 10^{-5} T + 8,2728 \cdot 10^{-9} T^2 \quad (1)$$

### II. Термодинамічні властивості

При розрахунку електронної структури кристалів широко використовуються різні квазімолекулярні моделі: модель молекулярного кластера і модель квазімолекулярної розширеної елементарної комірки. Окремим випадком останнього є модель періодичного кластера.

Запропоновано дві кластерні моделі цинк телуриду. Модель А включає атом цинку, оточений двома дводендатними лігандами, і має загальну формулу  $ZnC_2H_2Te_4$  (рис. 4, а). Кластер В, загальна формула якого  $Zn_4C_6H_6Te_{13}$ , містить атом цинку, оточений чотирма атомами халькогену, що відповідає реальному кристалу; всі ці атоми чотирикоординовані (рис. 4, б).

Розрахунок термодинамічних параметрів можна проводити за допомогою пакету програм Firefly (Gauss) в рамках теорії методу функціоналу густини, з використанням гібридного базисного набору B3LYP валентних електронів [7-9]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

На рис. 5 - 7 представлено зміну енергії  $\Delta E$  та ентальпії утворення  $\Delta H$ , енергії Гіббса  $\Delta G$ , ентропії  $\Delta S$  та теплоємності при сталому тиску  $C_p$  та об'ємі  $C_v$  від 0 до 1000 К.

Отримані нами, аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей при сталому тиску та об'єму відповідно, які були

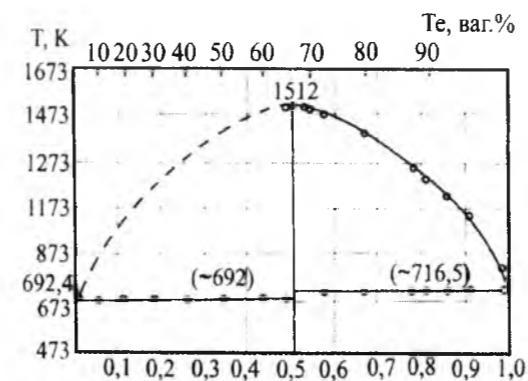


Рис. 1. T-x-діаграма рівноваги системи Zn-Te [6].

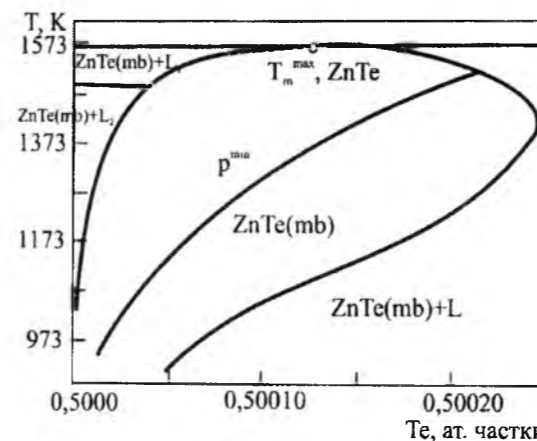


Рис. 2. Фазова T-x-діаграма рівноваги для області гомогенності сполуки цинк телуриду [2].

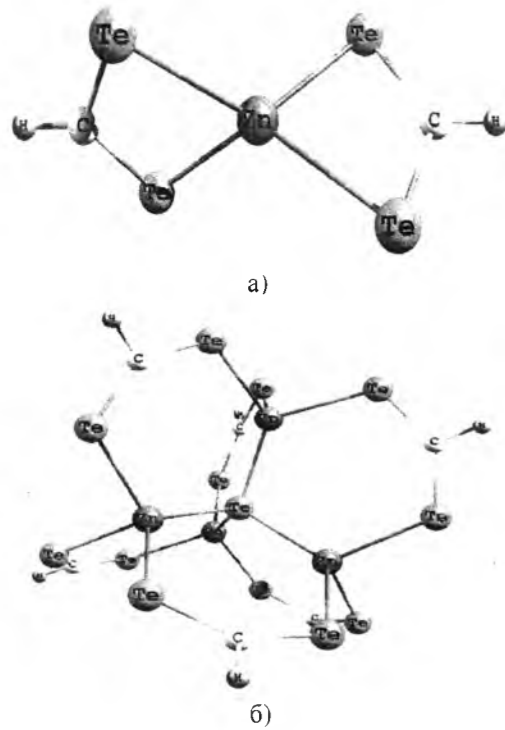


Рис. 4. Модель кластерів А ( $ZnC_2H_2S_4$ ) (а) і В ( $Zn_4C_6H_6S_{13}$ ) (б) відповідно для кубічної фази  $\beta$ -ZnTe [5].

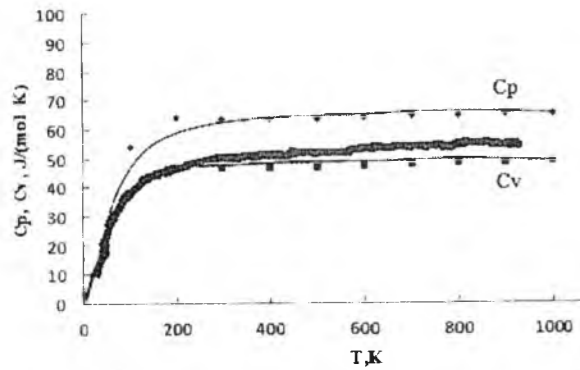


Рис. 5. Температурні залежності молярної теплосмності при сталому  $C_p$  тиску та об'ємі  $C_v$  відповідно для кристалів  $\beta$ -ZnTe, лінія – апроксимація аналітичними функціями (2, 3), квадрати – квантово-хімічний розрахунок, круги – експеримент [5].

апроксимовані із квантово-хімічних розрахункових точок за допомогою математичного пакету Maple 14, описуються рівняннями (2, 3):

$$C_p = 42,608 + 5,393 \cdot 10^{-3} T - 1,719 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (2)$$

$$C_v = 56,347 + 0,829 \cdot 10^{-3} T - 3,356 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (3)$$

У таблиці 1 представлені відомі табличні і розраховані нами значення геометричних і термодинамічних параметрів при нормальних умовах для кристалів цинк телуриду. Також показано відхилення між представленими величинами, із яких видно задовільну точність даних розрахунків у

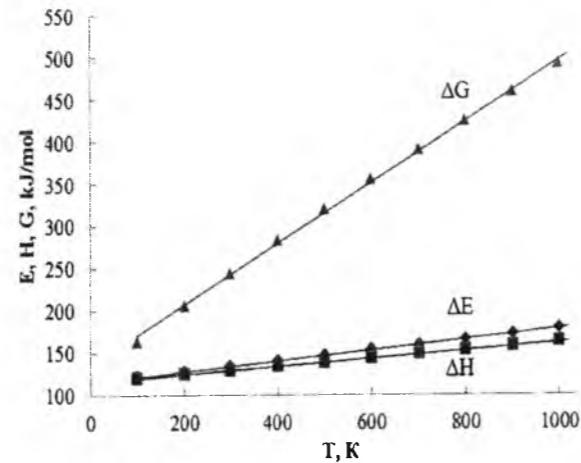


Рис. 6. Температурні залежності енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$  та енергії Гіббса  $\Delta G$  для кристалів ZnTe; лінія – апроксимація аналітичними функціями (4 - 8), точки – квантово-хімічний розрахунок [5].

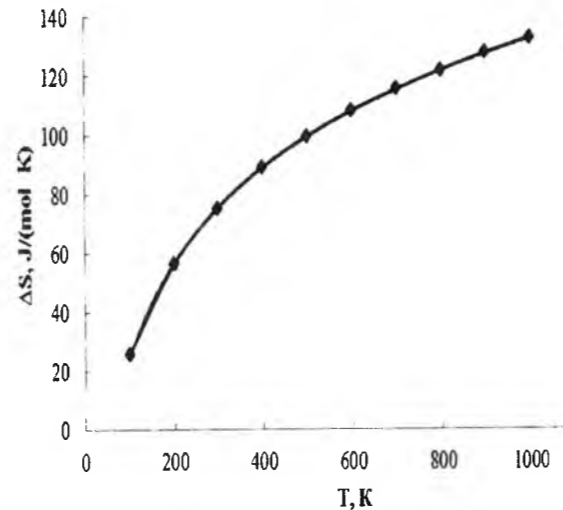


Рис. 7. Температурна залежність ентропії  $\Delta S$  для кристалів ZnTe: лінія – апроксимація аналітичною функцією (8), точки – квантово-хімічний розрахунок.

порівнянні із літературними даними.

Аналітичні вирази температурних залежностей досліджуваних термодинамічних величин (рис. 6, 7) мають наступний вигляд:

$$\Delta G(T) = 0,3619 \cdot T + 184,3 \quad (4)$$

$$\Delta E(T) = 0,0639 \cdot T + 164,9 \quad (5)$$

$$\Delta H(T) = 0,0472 \cdot T + 164,9 \quad (6)$$

$$\Delta S(T) = 46,509 \ln T - 189,33 \quad (7)$$

Видно, що має місце зростання представлених характеристик на всьому температурному діапазоні (рис. 6, 7). При цьому спостерігається швидке зростання енергії Гіббса  $\Delta G$  при високих температурах, що є закономірно для напівпровідникових кристалів у кубічній фазі (рис. 6). Із хімічної термодинаміки відомо, що ентальпія утворення  $\Delta H$  пов'язана із енергією Гіббса  $\Delta G$  наступним співвідношенням:

Таблиця 1  
Основні літературні і розраховані структурні та термодинамічні характеристики ZnTe у кубічній фазі

Параметр	Літературні дані	Розрахункові дані	Відхилення
Стала ґратки, а, Å - сфалерит	6,098 [9]	5,94	1 %
Відстань між різнойменними атомами, Å	2,63 [10]	2,51	1 %
Ентальпія утворення, $-\Delta H_{298,15}$ , кДж/моль	109 [11], 126 [12]	132	4 - 7 %
Енергія Гіббса, $\Delta G_{298,15}$ , Дж/моль·К	192 [11], 179 [12]	203	6 - 8 %
Теплоємність, $C_{298,15}$ , Дж/моль·К	48 [13]	46	4 %

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (8)$$

А також те, що при дуже малих температурах перший доданок є визначальним. Тобто  $\Delta H \approx \Delta G$ , при високих -  $\Delta H \approx T\Delta S$ . Результати представлені на рис. 6, 7 у межах похибки, вписуються у дану теорію, що підтверджує правильність отриманих результатів.

Потрібно також відмітити, що отримані результати розрахунку енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , ентропії  $\Delta S$  та енергії Гіббса  $\Delta G$  надають цінну інформацію про зміни властивостей кристалів при високих температурах. Це, в свою чергу, дозволяє ефективно використовувати кристали ZnTe у всьому представленому діапазоні температур.

### III. Дефектна підсистема при двотемпературному відпалі

Методом термодинамічних потенціалів визначено переважаючий вид точкових дефектів в умовах двотемпературного відпалу кристалів у парі

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2}) + \ln(h^2 / 8\pi^2 IkT) + \ln(h\nu / kT)) \quad (12)$$

де  $m$  – маса атома або молекули,  $I = ml^2$  – момент інерції молекули,  $l$  – відстань між ядрами молекули,  $\nu$  – внутрішня частота коливань молекули.

Для визначення хімічних потенціалів дефектів, що дорівнюють хімічному потенціалу компоненту

$$G = G_0 + \sum (E + F_{\text{вб}})[D] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k) \quad (13)$$

де  $G_0$  – енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів,  $E$  – енергія утворення дефекту,  $F_{\text{вб}}$  – вільна коливна енергія дефекту,  $[D]$  – концентрації дефекту  $D$ ,  $n$  та  $p$  – концентрації електронів та дірок,  $E_C$ ,  $E_V$  – енергія дна зони провідності та стелі валентної зони,  $S_k$  – конфігураційна ентропія,  $S_n$ ,  $S_p$  – ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні. Сумування ведеться по всіх підґратках і всіх дефектах у підґратці.

Основними точковими дефектами вважали

компонентів. При цьому розглянуто можливість утворення як нейтральних, так і однократно й двократно йонізованих вакансій у катіонній та аніонній підґратках.

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі при двотемпературному відпалі безпосередньо визначали з системи рівнянь, що описують рівновагу в гетерогенній багатокомпонентній системі при заданих тиску  $P$  і температурі  $T$  [14]:

$$\sum \mu_i^{s(g)} = 0 \quad (9)$$

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

Хімічний потенціал газу [15]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0 \quad (10)$$

Для одноатомного газу Zn:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2})) \quad (11)$$

Для двоатомного газу  $\text{Te}_2$ :

взятому зі знаком «+» або «-», у кристалі використовували процедуру диференціювання енергії Гіббса  $G$  по концентрації дефекту. Енергію Гіббса представляли у вигляді:

вакансії цинку і телуру:  $V_{\text{zn}}$ ,  $V_{\text{te}}$ , кожен з яких може знаходитись у трьох зарядових станах: нейтральний, однократно або двократно заряджений. Таким чином, для знаходження рівноважної концентрації дефектів, отримано систему шести рівнянь типу (9). Задача знаходження її розв'язку еквівалентна задачі мінімізації будь-якої зростаючої функції  $L_{\text{min}}$  від

$$\text{абсолютних величин нев'язок } L_{\text{min}} = \sum_i \left| \sum_j \mu_j^{s(g)} \right|^t$$

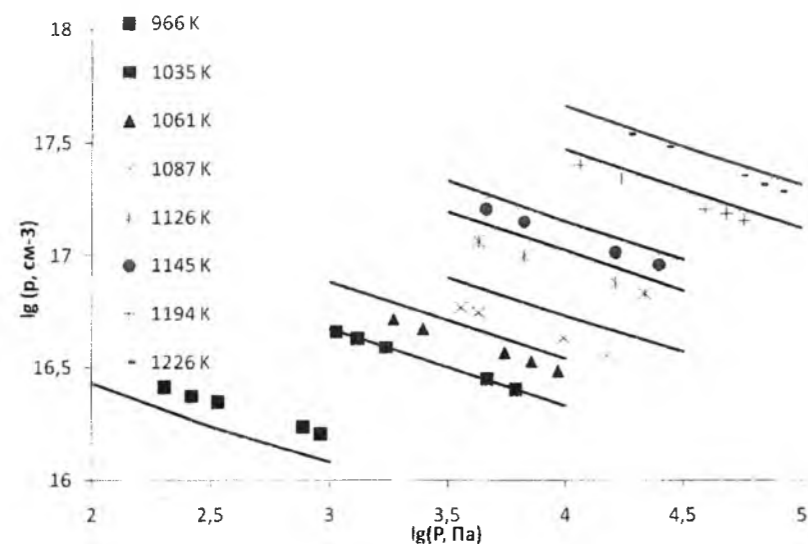


Рис. 8. Залежність концентрації вільних носіїв заряду  $p$  від тиску пари цинку  $P_{Zn}$  при двотемпературному відпалі за різних температур  $T$ . Криві розрахунок, точки – експеримент [16]

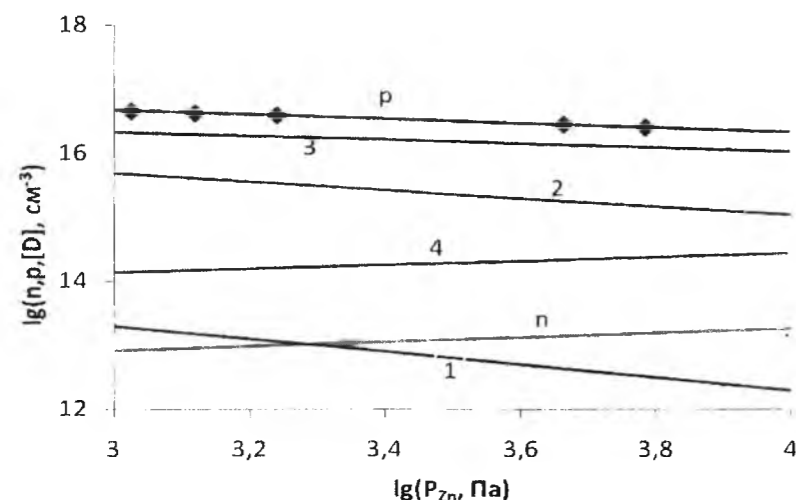


Рис. 9. Залежність концентрації електронів  $n$ , дірок  $p$  та точкових дефектів  $[D]$  кристалів  $ZnTe$  від тиску пари цинку  $P_{Zn}$  при двотемпературному відпалі за температури  $T = 1035 K$  ( $1 - V_{Zn}^0$ ,  $2 - V_{Zn}^+$ ,  $3 - V_{Zn}^{2+}$ ,  $4 - V_{Te}^{2+}$ ). Криві розрахунок, точки – експеримент [16]

Основним критерієм при виборі параметра  $t$  є швидкість збіжності ітераційного процесу при чисельному відшуванні мінімуму. Координатами мінімуму функції  $L_{min}$  є рівноважні значення концентрацій 6 видів дефектів при заданих тиску пари додаткового компоненту  $P$  та температурі відпалу  $T$ . Вся процедура розрахунку реалізована чисельно у середовищі MAPLE. Знаходження мінімуму проводили методом випадкових збурень, а початкові (стартові) значення координат задавали випадково.

Розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у  $ZnTe$  представлений на рис. 8 - 13. Переважаючим типом дефектів у

діапазоні тисків пари цинку ( $10^3 - 10^5$ ) Па та температур відпалу (1000 - 1200) К є двократно йонізовані вакансії цинку, концентрація яких збільшується як з ростом  $T$  так і зменшенням  $P_{Zn}$ . Одночасно, за таких умов збільшується й концентрація однократно йонізованих вакансій цинку  $V_{Zn}^+$ , причому її ріст є різкішим за ріст  $V_{Zn}^{2+}$ .

При відпалі кристалів у парі телуру спостерігається домінування однократно йонізованих катіонних вакансій (рис. 11 - 13). При цьому досить високою є і концентрація нейтральних вакансій телуру, яка при температурах вище  $\approx 1100 K$  навіть

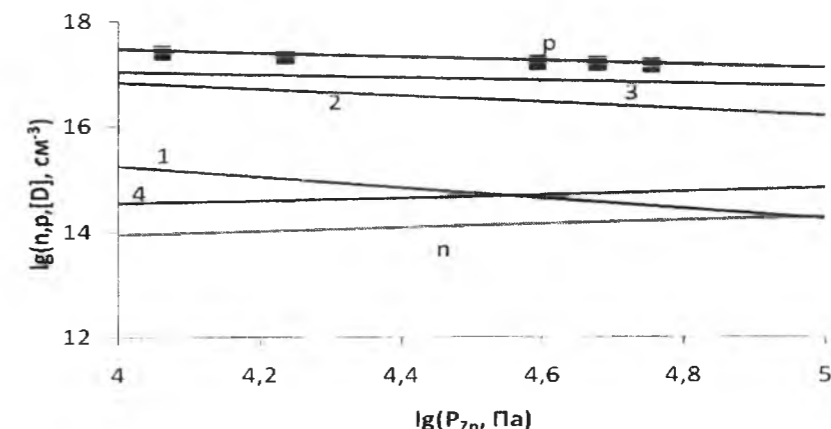


Рис. 10. Залежність концентрації електронів  $n$ , дірок  $p$  та точкових дефектів  $[D]$  кристалів  $ZnTe$  від тиску пари цинку  $P_{Zn}$  при двотемпературному відпалі за температури  $T = 1149 K$  ( $1 - V_{Zn}^0$ ,  $2 - V_{Zn}^+$ ,  $3 - V_{Zn}^{2+}$ ,  $4 - V_{Te}^{2+}$ ). Криві розрахунок, точки – експеримент [16]

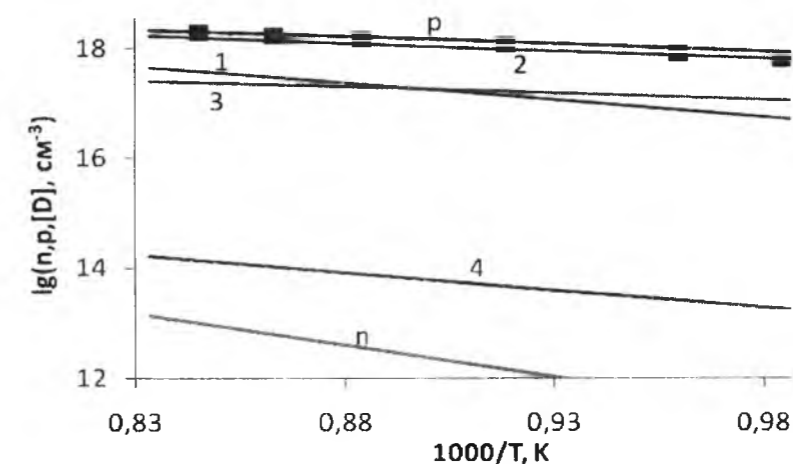


Рис. 11. Залежність концентрації електронів  $n$ , дірок  $p$  та точкових дефектів  $[D]$  кристалів  $ZnTe$  від температури при двотемпературному відпалі у парі цинку ( $P_{Zn} = 133000 Pa$ ). ( $1 - V_{Zn}^0$ ,  $2 - V_{Zn}^+$ ,  $3 - V_{Zn}^{2+}$ ,  $4 - V_{Te}^{2+}$ ). Криві розрахунок, точки – експеримент [16]

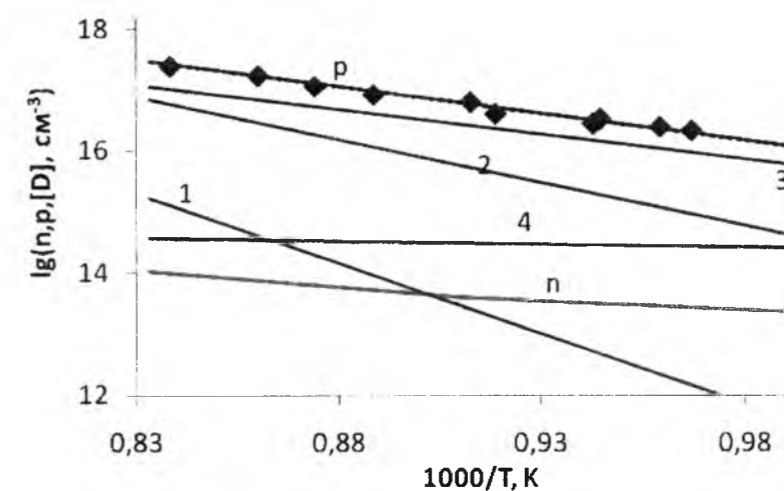


Рис. 12. Залежність концентрації електронів  $n$ , дірок  $p$  та точкових дефектів  $[D]$  кристалів  $ZnTe$  від температури при двотемпературному відпалі у парі телуру ( $P_{Te} = 133000 Pa$ ). ( $1 - V_{Zn}^0$ ,  $2 - V_{Zn}^+ \rightarrow$ ,  $3 - V_{Zn}^{2+}$ ,  $4 - V_{Te}^{2+}$ ). Криві розрахунок, точки – експеримент [16]

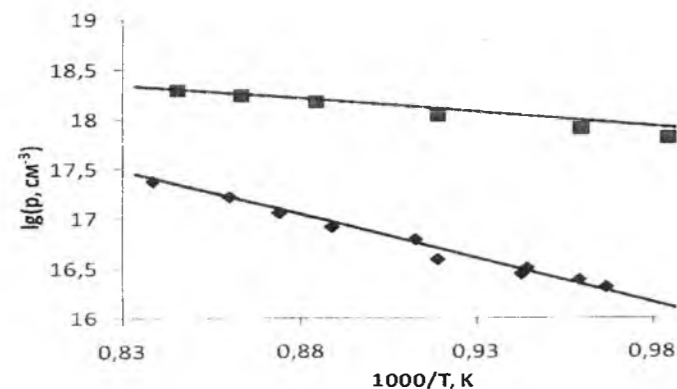


Рис. 13. Залежність концентрації вільних носіїв заряду від температури при двотемпературному відпалі кристалів ZnTe у парі цинку (♦,  $P_{Zn} = 133000$  Па) та парі телуру (■,  $P_{Te} = 133000$  Па). Криві розрахунок, точки – експеримент [16]

перевищує концентрацію однократно йонізованих дефектів цього типу. Така зміна зарядового стану домінуючого дефекту зумовлена зміщенням рівня Фермі в бік валентної зони, що спричинено збільшенням концентрації вільних дірок у зоні з ростом загальної концентрації акцепторних дефектів.

Суттєвого впливу донорних вакансій телуру у досліджуваних діапазонах технологічних параметрів не спостерігається. Найбільше вакансій халькогену перебуває у зарядовому стані 2+ (рис. 9 - 12, крива 4), а кількість нейтральних та однократно йонізованих вакансій значно менша.

Покажемо з точки зору підтвердження адекватності розглянутої моделі дефектної підсистеми є той факт, що енергія утворення нейтральної вакансії цинку отримана шляхом варіювання для найкращого узгодження теоретичної залежності  $p(T, P_{Zn}, P_{Te})$  з експериментальною ( $E_0 = 4,59$  eВ) практично рівна теоретично рахованій у роботі [17] величині ( $E_0 = 4,39$  eВ).

За допомогою квазіхімічних реакцій описано утворення власних атомних дефектів у кристалах цинк телуриду збагаченого телуrom в припущенні існування двозарядних дефектів за Шотткі. На основі аналізу умови електронейтральності знайдено залежності концентрації дефектів і носіїв струму від температури та парціального тиску пари телуру при реалізації двотемпературного відпалу. Знайдено значення констант відповідних реакцій.

Результати розрахунку концентрації дефектів і носіїв струму в залежності від парціального тиску пари телуру  $P_{Te}$  при сталій температурі відпалу  $T$  і від температури відпалу  $T$  при сталому парціальному тиску пари телуру  $P_{Te}$  за знайденими значеннями констант наведені на рис. 14 і 15.

Розрахунок концентрації дефектів показав, що у кристалах ZnTe вакансії телуру  $[V_{Te}^{2-}]$  утворюються у незначних кількостях і концентрація носіїв струму визначається, в основному, вакансіями цинку  $[V_{Zn}^{2-}]$ .

Підвищення парціального тиску пари телуру  $P_{Te}$  при незмінній температурі відпалу  $T$  призводить до зростання концентрації дірок  $p$ , що зумовлено

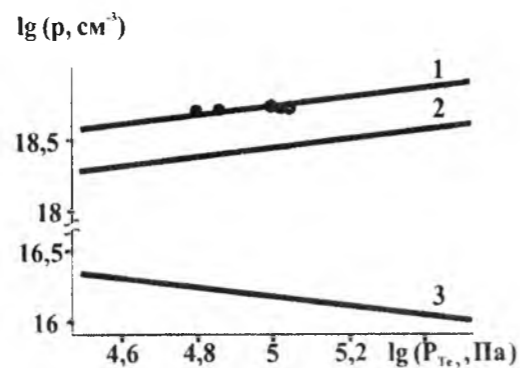


Рис. 14. Залежності концентрації дірок  $p$  (1), вакансій цинку  $[V_{Zn}^{2-}]$  (2) та вакансій телуру  $[V_{Te}^{2-}]$  (3) кристалів ZnTe від парціального тиску пари телуру  $P_{Te}$  при температурі відпалу  $T = 1244$  К. Точки – експеримент [18].

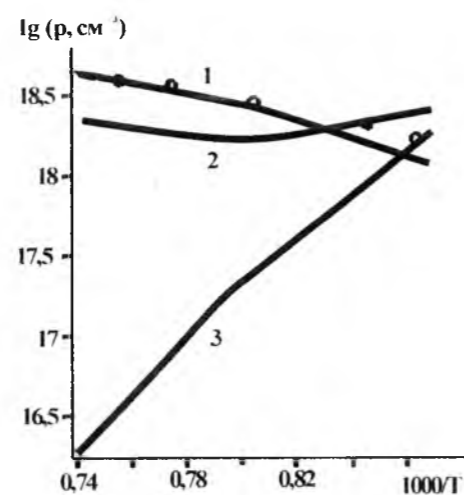


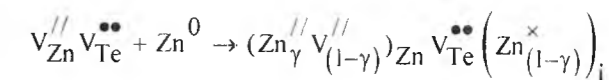
Рис. 15. Залежності концентрації дірок  $p$  (1), вакансій цинку  $[V_{Zn}^{2-}]$  (2) та вакансій телуру  $[V_{Te}^{2-}]$  (3) від температури відпалу  $T$  при парціальному тиску пари телуру  $P_{Te} = 1,33 \cdot 10^4$  Па. Точки експеримент [18].

зростанням концентрації йонізованих вакансій цинку  $[V_{Zn}^{2-}]$  (рис. 14).

#### IV. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричних кристалів

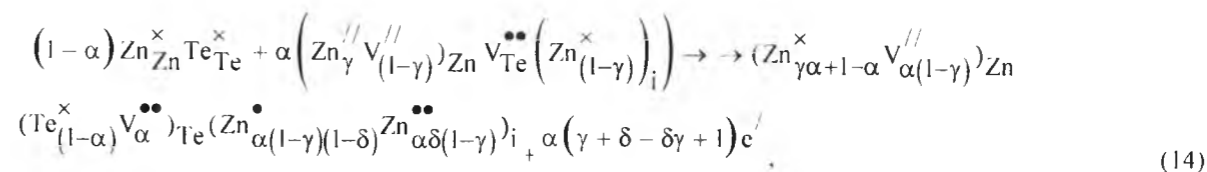
Кристалоквазіхімічне представлення легуючого кластера для  $n$ -ZnTe (надлишок цинку в межах області гомогенності), за умови часткового ( $\gamma$ ) заміщення цинком вакансій у катіонній підґратці  $(Zn_{Zn}^{2-})$  і утворення міжвузлового цинку  $(Zn_i^{\times})$ ,

описується як

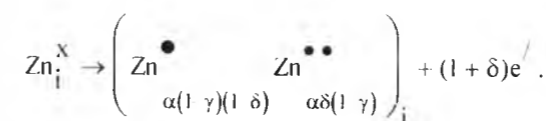


Тут  $Zn_{Zn}^{\times}$ ,  $Te_{Te}^{\times}$  – цинк і телур у вузлах кристалічної ґратки, “ $\times$ ” – нейтральний заряд,  $\alpha$  – мольна доля легуючого компонента,  $e$  – концентрація електронів.

Кристалоквазіхімічна формула буде:



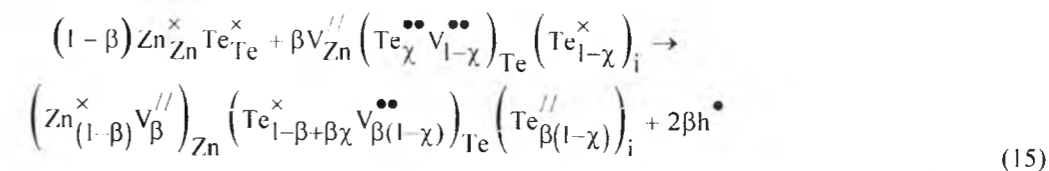
де  $h^{\prime}$  – концентрація дірок. Зауважимо, що тут враховано диспропорціонування ( $\delta$ ) зарядового стану міжвузлового цинку  $Zn_i^{\times}$ :



Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\begin{aligned} [V_{Zn}^{2-}] &= A\alpha(1-\gamma), \\ [Zn_i^{\times}] &= A\alpha(1-\gamma)(1-\delta); & [V_{Te}^{2+}] &= A\alpha; \\ [Zn_i^{2+}] &= A\alpha\delta(1-\gamma); & n &= A\alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1), \end{aligned}$$

$n_H = |n - p|$ . У нашому випадку рівняння повної електронейтральності матиме вигляд  $2[V_{Zn}^{2-}] + n = [V_{Te}^{2+}] + [Zn_i^{\times}] + 2[Zn_i^{2+}] + p$ , а холлівська концентрація носіїв струму



Тут  $\beta$  – відхилення від стехіометричного складу в сторону телуру,  $\chi$  – частка атомів телуру у власних вузлах. Концентрація дефектів при цьому буде:  $[V_{Zn}^{2-}] = A\beta$ ;  $[Te_i^{2-}] = A(1-\chi)$ ;

$$[V_{Te}^{2+}] = A(1-\chi); \quad p = 2A\beta.$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд  $2[V_{Zn}^{2-}] + 2[Te_i^{2-}] + n = p + 2[V_{Te}^{2+}]$ , а холлівська концентрація:



$$n_H = 2[V_{Te}^{2+}] - 2[V_{Zn}^{2-}] - 2[Te_i^{2-}]$$

При самолегуванні кристалів n-ZnTe:Te, за умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні вакансії цинку  $V_{Zn}^{2-}$ , двозарядні вакансії

телуру  $V_{Te}^{2+}$ , однозарядні  $Zn_i^+$  і двозарядні міжвузлові атоми цинку  $Zn_i^{2+}$ , кристалоквазіхімічною формулою дефектного кристала буде вираз:

$$(Zn_{(\gamma\alpha + (1-\alpha)(1-x))}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{//}) Zn (Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^{\times} V_{\alpha(1-x)}^{//})_{Te} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} Zn_{\alpha\delta(1-\gamma)(1-x)}^{\bullet\bullet})_i + \alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)(1-x)e' + 2xh^{\bullet} \quad (16)$$

де  $\alpha$  (0,0-0,25·10<sup>-3</sup>) – атомна частка цинку, визначена із області гомогенності сполуки при температурі T = 1380 K [17];  $x$  – атомна частка надлишкового телуру,  $\gamma$  – доля атомів цинку у катйонних вузлах (0 <  $\gamma$  ≤ 1),  $\delta$  – диспропорціонування зарядового стану міжвузлового цинку  $Zn_i^{\times}$  (0 ≤  $\delta$  ≤ 1),  $e'$  – концентрація електронів,  $h^{\bullet}$  – концентрація дірок.

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:  $[V_{Zn}^{2-}] = A(\alpha(1-\gamma)(1-x) + x)$ ;  $[V_{Te}^{2+}] = A\alpha(1-x)$ ;  $[Zn_i^+] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)$ ;  $[Zn_i^{2+}] = A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x)$ ;  $p = 2Ax$ ;  $n = A\alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)(1-x)$ .

Рівняння повної електронейтральності матиме вигляд:

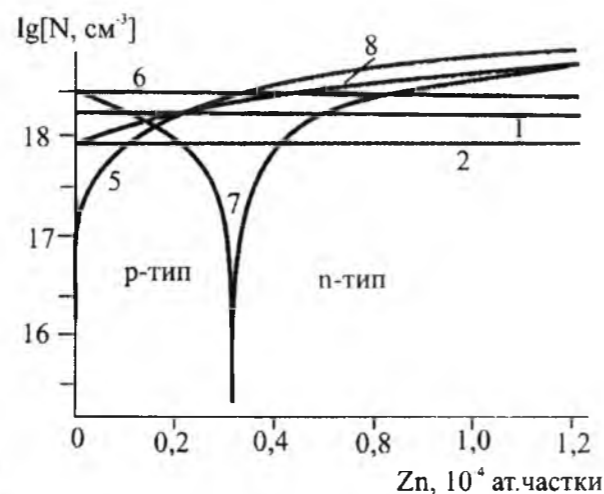
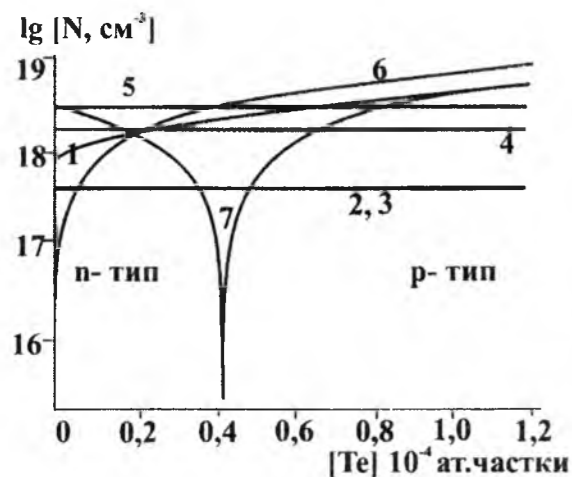


Рис. 16. Залежність концентрації переважуючих точкових дефектів N: 1 –  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 2 –  $[Zn_i^+]$ , 3 –  $[Zn_i^{2+}]$ , 4 –  $[V_{Te}^{2+}]$ , 8 –  $[Te_i^{2-}]$ , основних носіїв n (5), p (6) та холлівської концентрації  $n_H$  (7) у n-ZnTe:Te від концентрації самолегуючого компонента [Te] – а та p-ZnTe:Zn від концентрації цинку [Zn] – б. ( $\alpha = 10^{-5}$  ат.частки,  $\gamma = 0,5$ ,  $\delta = 0,5$ ,  $\beta = 10^{-5}$  ат.частки,  $\chi = 0,5$ ) [4].

2  $[V_{Zn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + p$ , а холлівська концентрація носіїв  $n_H = 2[V_{Te}^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] - 2[V_{Zn}^{2-}]$  відповідно.

З отриманих кристалоквазіхімічних формул (14-16) можна визначити не тільки переважаючі типи точкових дефектів, але і залежності їх концентрацій від хімічного складу величини відхилення від стехіометрії ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), вмісту легуючих елементів (Zn, Te) відповідно.

Кристали n-ZnTe самолеговані телуrom (рис. 16, а) при незначному вмісті телуру (менше 0,42·10<sup>-1</sup> ат.частки) володіють n-типом провідності, за який відповідальними є двозарядні вакансії телуру  $V_{Te}^{2+}$ . Із збільшенням концентрації телуру відбувається повільне зменшення концентрації вакансій телуру

$[V_{Te}^{2+}]$  (рис. 16, а, крива 2) за рахунок їх "заліковування". При цьому зростає концентрація вакансій цинку  $[V_{Zn}^{2-}]$  (рис. 16, а, крива 1) і їх внесок

у провідність матеріалу є домінуючим. При збільшенні вмісту телуру концентрація електронів зменшується, відбувається конверсія провідності матеріалу з n- на p-тип і подальше зростання дірок (рис. 16, а). Процеси переходу кристалів від n- до p-

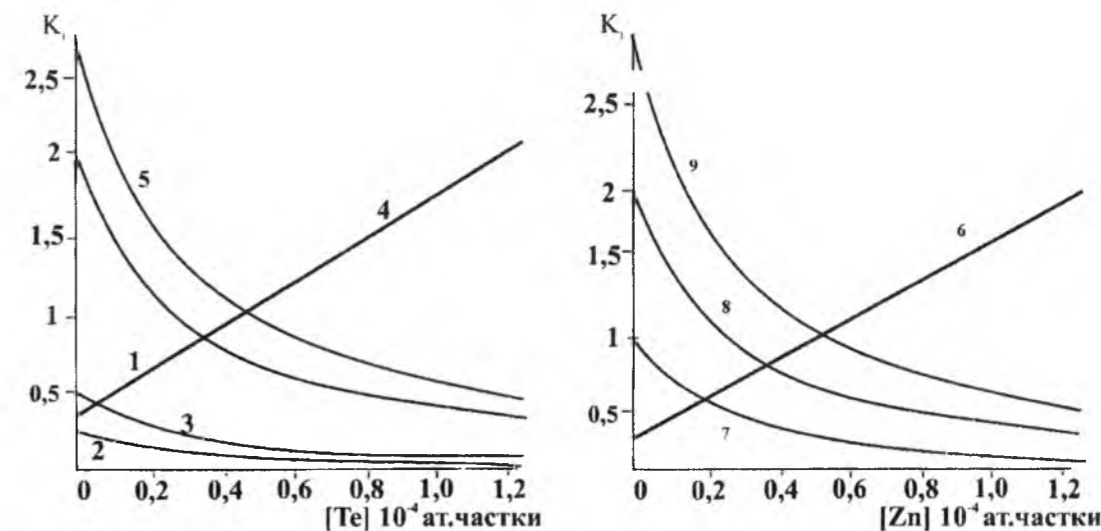


Рис. 17. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних  $K_1 = \frac{[V_{Te}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}]}$ ,  $K_2 = \frac{[Zn_i^+]}{[V_{Zn}^{2-}]}$

$K_3 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}]}$ ,  $K_5 = \frac{\sum D_i^+}{[V_{Zn}^{2-}]}$ ,  $K_6 = \frac{[V_{Te}^{2+}]}{\sum A_i^-}$  (криві 1, 2, 3, 4, 5.) та акцепторних  $K_4 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{\sum D_i^+}$ ,  $K_7 = \frac{[Te_i^{2-}]}{[V_{Te}^{2+}]}$ ,  $K_8 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{[V_{Te}^{2+}]}$ ,  $K_9 = \frac{\sum A_i^-}{V_{Te}^{2+}}$  (криві 6, 7, 8, 9) дефектів у кристалах n-ZnTe:Te від

концентрації легуючого компонента [Te] – а та p-ZnTe:Zn від концентрації легуючого компонента [Zn] – б.

$$\sum D_i^+ = [V_{Zn}^{2+}] + [Zn_i^+] + [Zn_i^{2+}] \quad \sum A_i^- = [V_{Zn}^{2-}] + [Te_i^{2-}] \quad [4]$$

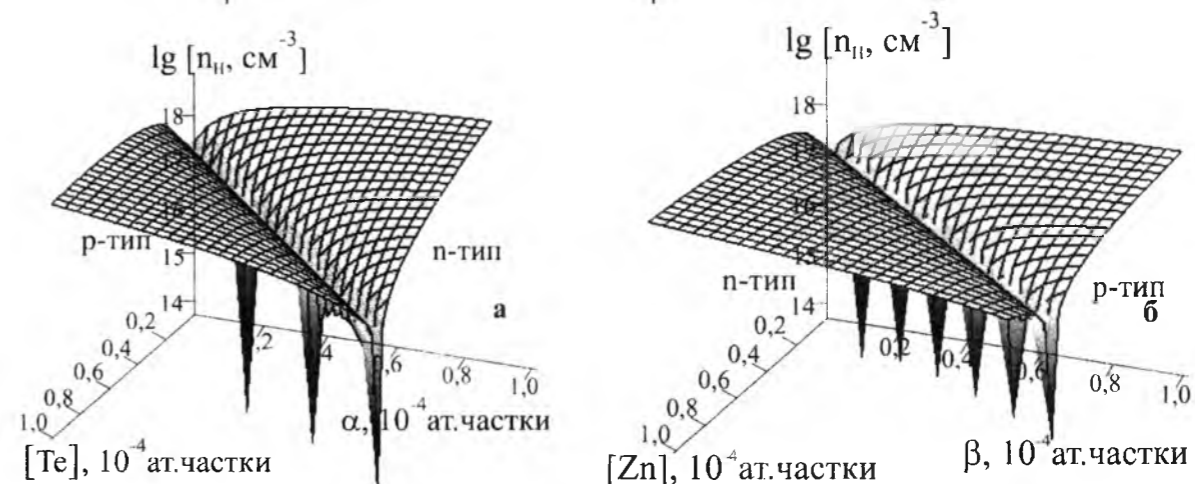


Рис. 18. Просторові залежності холлівської концентрації  $n_H$  від відхилення від стехіометрії ( $\alpha$  (Zn) – а,  $\beta$  (Te) – б) та вмісту легуючої домішки [Te] – а ([Zn] – б) для кристалів n-ZnTe:Te (а) та p-ZnTe:Zn (б) [4].

типу обумовлені зменшенням концентрації вакансій телуру, парціальний коефіцієнт компенсації яких помітно спадає із збільшенням концентрації телуру (рис. 17, а, крива 1). Із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік цинку ( $\alpha$ ) концентрація телуру, при якій наступає перехід від n- до p- типу провідності, зростає (рис. 18, а). Так само, із збільшенням кількості цинку у власних вузлах ( $\gamma$ ) та величини диспропорціювання міжвузлового цинку ( $\delta$ ) зростає концентрація телуру, при якій наступає цей перехід. Аналогічно для кристалів p-ZnTe самолегованих цинком (рис. 16, б) при незначній концентрації (менше  $0.3 \cdot 10^{-4}$  ат. частки) зберігається p-тип провідності, відповідальними за який є двозарядні вакансії цинку  $V_{Zn}^{2-}$  та міжвузлові атоми телуру  $Te_i^{2-}$ . Збільшення вмісту цинку зумовлює зменшення концентрації дірок та відбувається конверсія провідності матеріалу з p- на n-тип з подальшим зростанням концентрації електронів (рис. 17, б).

Ці процеси зумовлені зменшенням концентрації вакансій цинку  $[V_{Zn}^{2-}]$ , парціальний коефіцієнт компенсації яких спадає із збільшенням концентрації цинку (рис. 17, б, крива 2). Крім того, на конверсію типу провідності впливає ще ряд факторів. Так, зокрема, із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік телуру концентрація цинку, при якій відбувається конверсія типу провідності, буде зростати (рис. 18, б). Так само зростання частки телуру у власних вузлах ( $\chi$ ) зумовлює конверсію типу провідності при вищих концентраціях цинку.

## Висновки

На основі використання теорії функціоналу густини методами квантової хімії ab initio, мінімізації термодинамічних потенціалів, квазіхімічних рівнянь утворення точкових дефектів та кристалоквазіхімічних формул для кубічних кристалів цинк телуриду вперше:

1. Запропоновано кластерні моделі для розрахунку геометричних та термодинамічних параметрів. Представлено методику врахування граничних умов для кластерних моделей.

2. Визначено характеристичні функції кристалів цинк телуриду: енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , ентропії  $\Delta S$  та енергії Гіббса  $\Delta G$ , які можуть бути використані для прогнозування властивостей кристалів при проведенні відпалу.

3. Отримано аналітичні вирази для температурних залежностей теплоємності при сталому тиску  $C_p$  та сталому об'ємі  $C_v$  відповідно, необхідних для розрахунку фононних спектрів.

4. Методом термодинамічних потенціалів

досліджено дефектну підсистему кристалів ZnTe в умовах двотемпературного відпалу у парі компонентів. Розраховано концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в залежності від температури відпалу  $T$  та парціального тиску пари компонентів  $P_{Zn}$ ,  $P_{Te}$ .

5. Встановлено, що за умов відпалу кристалів в парі цинку ( $P_{Zn} = 13300$  Па) при температурах  $T = (1000-1200)$  К домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії цинку, а у відпалених в парі телуру ( $P_{Te} = 13300$  Па) за тієї ж температури однократно йонізовані вакансії цинку.

6. За допомогою квазіхімічних реакцій утворення точкових дефектів описано дефектоутворення в кристалах цинк телуриду при двотемпературному відпалі у припущенні існування двозарядних дефектів за Шотткі. Одержано аналітичні вирази для визначення концентрації дірок p, електронів n та вакансій цинку  $[V_{Zn}^{2-}]$  і телуру  $[V_{Te}^{2-}]$  через константи квазіхімічних реакцій  $K$  і парціальний тиск пари телуру  $P_{Te}$ . Знайдено значення констант квазіхімічних реакцій утворення дефектів у цинк телуриді.

Показано, що в кристалах ZnTe концентрація носіїв струму визначається вакансіями цинку  $[V_{Zn}^{2-}]$ , а вакансії телуру  $[V_{Te}^{2-}]$  утворюються у незначних кількостях.

7. Показано, що домінуючими дефектами у p-ZnTe є міжвузловий цинк  $Zn_i^{+}$ ,  $Zn_i^{2+}$  та вакансії телуру  $[V_{Te}^{2-}]$ . Для матеріалу p-типу (p-ZnTe) вакансії цинку  $[V_{Zn}^{2-}]$  та міжвузловий телур  $Te_i^{2-}$  відповідно.

8. Встановлено, що із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік цинку у n-ZnTe, а також кількості цинку у власних вузлах концентрація халькогену, яка відповідає конверсії провідності із n- на p- тип, зростає, а зі збільшенням величини диспропорціювання зарядового стану міжвузлового цинку зменшується. У p-ZnTe із збільшенням відхилення від стехіометрії на боці халькогену концентрація цинку, яка відповідає конверсії типу провідності з p- на n-тип зростає, а зі збільшенням величини диспропорціювання зарядового стану вакансій цинку та частки цинку у міжвузлях зменшується.

*Автор висловлює вдячність проф. Прокопіву В.В., ст.н.сп., к.х.н. Горічку І.В., к.х.н. Гургулі Г.Я. та к.х.н. Юрчишин Л.Д. за надану допомогу при виконанні роботи та обговоренні її результатів.*

**Фреїк Н.Д.** – магістр хімії

- [1] Н.Х. Абрикосов. Полупроводниковые соединения. их получение и свойства (Наука. Москва, 1970).
- [2] С.А. Медведев. Физика и химия соединений АІВVI (Мир. Москва, 1970).
- [3] Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, Н.Д. Фреїк, Г.Я. Гургула, Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Том.ІІІ. Сполуки АІВVI. Частина ІІ: монографічний збірник (видавництво Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, Івано-Франківськ, 2010).
- [4] М.О. Галушак, Г.Я. Гургула, Д.М. Фреїк, Н.Д. Фреїк. Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Кристали цинк халькогенідів ZnS, ZnSe, ZnTe. Монографія. Видавництво Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, Івано-Франківськ, 2014).
- [5] Р.І. Запхляк, Т.О. Парашук, В.М. Чобанюк, Фреїк Н.Д., П.М. Фочук, Фізика і хімія твердого тіла, 14(3), 463 (2013).
- [6] E. J. Soxman, J.Appl. Phys. 4, 948 (1963).
- [7] Dmytro Freik, Taras Parashchuk, Nataliya Freik, Anatoliy Grebenyuk, Chemistry of Metals and Alloys, 5(3-4), 123 (2012).
- [8] V.N. Guskov, J.H. Greenberg, A.S. Alikhanyan, A.M. Natarovsky, T. Feltgen, M. Fiederle, and K.W. Benz, Phys. stat. sol. 229(1), 137 (2002).
- [9] R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson, and K.K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys (Wiley, New York, 1963).
- [10] С.В. Овсянников, В.В. Щекников Письма в ЖЭТФ, 80(1), 41 (2004).
- [11] H. Hamdi, S. Valette, Journal of Applied Physics 51(9), 4739 (1980).
- [12] C.S. Dinesh, S. Subodh, Y.K. Vijay, Y.K. Sharma, International Journal of Recent Research and Review, 1(12), 2277.
- [13] K.S. Gavrichev, G.A. Sharpataya, V.N. Guskov, J. Greenberg, H. Feltgen, T.M. Fiederle, K.W. Benz, Elsevier, Thermochemica Acta 381, 133 (2002).
- [14] S. Walas, Phase equilibria in chemical engineering, Vol 1 (Мир, Москва, 1989).
- [15] Ю.Б. Румер, М.ІІІ. Рывкин. Термодинамика, статистическая физика и кинетика (Наука, Москва, 1972).
- [16] J. Smith, J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press 32, 2201 (1971).
- [17] І.В. Горічок, ФХТТ 12(2), 322 (2011).
- [18] В.В. Прокопів, Б.П. Волочанська, Л.Й. Межиловська, ФХТТ 14(2), 374 (2013).

N.D. Freik

## Thermodynamics and Crystal Defect Subsystem Zinc Telluride Crystals ZnTe (Review)

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

On the basis of quantum-chemical methods defined characteristic features zinc telluride crystals: formation energies  $\Delta E$ , enthalpy of formation  $\Delta H$ , entropy  $\Delta S$ , and Gibbs energy  $\Delta G$  heat capacity at constant pressure  $C_p$  and constant volume  $C_v$ . The analytical expressions for their temperature dependences.

The method of thermodynamic potentials and Quasi-Chemical Reactions of point defects studied ZnTe crystal defect subsystem in terms dvotemperaturnoho annealing in a couple of components. Calculated concentration of point defects and free carriers depending on the annealing temperature  $T$  and the partial vapor pressure components  $P_{Zn}$ ,  $P_{Te}$ . Found the constants quasichemistry reactions of defects in zinc telluride.

Using Crystal formula shows that the dominant material defects for p-type (p-ZnTe) are zinc vacancies and interstitial tellurium.

**Keywords:** zinc telluride, point defects, thermodynamics, crystal.

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

В.П. Махній<sup>1</sup>, І.В. Ткаченко<sup>2</sup>, О.І. Черних<sup>1</sup>, М.Ф. Павлюк<sup>3</sup>

## Моделювання процесів дефектоутворення в кристалах ZnSe з ізовалентною домішкою Mg

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці

<sup>2</sup>Чернівецький торговельно-економічний інститут, Чернівці

<sup>3</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: pavlyuk@pu.if.ua

Методом квазіхімічних реакцій проведено розрахунок концентрацій рівноважних дефектів у кристалах ZnSe, легуваних ізовалентною домішкою Mg. Встановлено, що у кристалах ZnSe:Mg домінують однозарядні вакансії цинку і селену, а також міжвузловинний селен. Провідність при цьому залишається дірковою при зміні температури легування  $T_a$  у межах 373-1273 К, а концентрація дірок зростає при зменшенні  $T_a$  і збільшенні концентрації введеного Mg.

**Ключові слова:** квазіхімічні реакції, рівноважні дефекти, ізовалентна домішка, точкові дефекти, схема Шотткі.

Стаття поступила до редакції 11.04.2014; прийнята до друку 12.06.2014.

### Вступ

Безперечно перспективність селеніду цинку для короткохвильової онтоелектроніки стимулює дослідження, які спрямовані на створення приладів даного мало освоєного спектрального діапазону. Однією з головних проблем при цьому є отримання кристалів або шарів з достатньо високими електронною та дірковою провідностями і домінуючою крайовою люмінесценцією при 300 К. Причиною цього є характерні для всіх широкозонних II-VI сполук широкий спектр власних і неконтрольованих домішкових дефектів, одностороннє відхилення від стехіометрії та схильність до самокомпенсації [1]. Саме ці фактори призводять до переважаючої монополярної провідності даних сполук (за винятком CdTe) і помітних труднощів керування її величиною і типом. Зауважимо, що кристали *p-ZnSe*, зазвичай, є високоомними, а у спектрах люмінесценції зразків *n-ZnSe* завжди присутня червоно-оранжева смуга незалежно від концентрації і типу донорних домішок [1, 2].

### I. Основні факти і постановка задачі

Автори роботи [3] зробили висновок про

наявність критичних температур  $T_{кр}^{n,p}$ , які обмежують використання рівноважних методів легування. Так, зокрема, аномально низькі значення  $T_{кр}^{n,p} \leq 700K$  не можуть забезпечити необхідних коефіцієнтів дифузії та розчинності акцепторних домішок у селеніді цинку, а у кінцевому рахунку і створення *p-n*-переходу. У зв'язку з цим вибір технології отримання кристалів або шарів *p-ZnSe* продовжує залишатись актуальною задачею.

Один із шляхів її розв'язку – легування ZnSe ізовалентними домішками, які можуть мати велику розчинність і при низьких температурах, а також стимулювати генерацію власних точкових дефектів (ВТД) акцепторного типу [4]. До останніх відносяться вакансія цинку  $V_{Zn}$  і міжвузловинний селен  $Se_i$ , причому глибина таких однозарядних центрів складають ~ 0,1 і 0,03 eV відповідно [5]. Перспективність такого підходу була доведена експериментально в роботах [6, 7] на прикладі рівноважного легування кристалів ZnSe ізовалентною домішкою Mg з парової фази при 1200 К. Пізніше автори [8] провели розрахунок ансамблю ВТД у зразках ZnSe:Mg, однак лише при заданих умовах відпаду, які не обов'язково є оптимальними. У зв'язку з цим метою даної роботи є розрахунок концентрацій рівноважних дефектів у широких

діапазонах зміни температури легування та концентрації введеної домішки магнію.

### II. Результати розрахунку

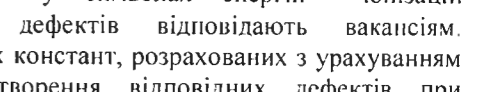
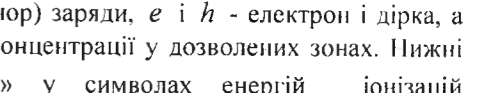
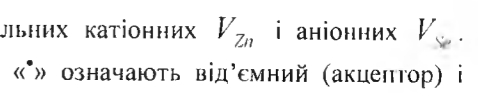
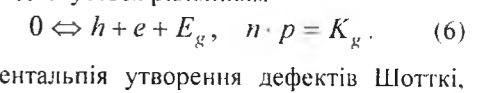
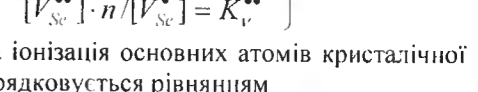
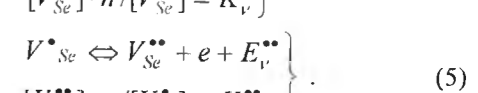
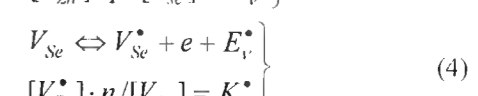
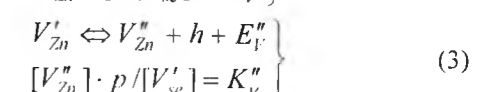
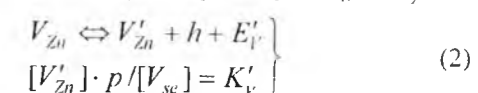
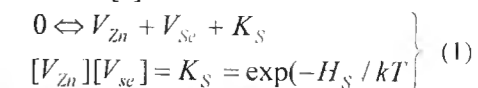
Моделними зразками слугували бездомішкові кристали селеніду цинку, які були вирощені з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу. Їх вибір зумовлений декількома причинами. Перша з них полягає у тому, що зазначена технологія є найбільш поширеною для отримання якісних кристалів великого розміру [9]. По-друге, саме для таких зразків на даний час достеменно встановлено не лише якісний, але й кількісний склад ВТД [5]. Зазначимо, що розупорядкування у розплавних бездомішкових кристалах ZnSe стехіометричного складу відбувається за схемою Шотткі. При цьому концентрації домінуючих ВТД, якими є катіонні  $V_{Zn}$  та аніонні  $V_{Se}$  вакансії, при 300 К становлять ~  $10^{21}$  см<sup>-3</sup>.

Розрахунок концентрацій рівноважних дефектів у кристалах ZnSe:Mg проводиться методом квазіхімічних реакцій (КХР) із врахуванням наступних допущень. Перше з них стосується максимальної концентрації магнію  $C_{Mg}$ , яка не повинна перевищувати  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>, що виключає утворення твердих розчинів типу  $Zn_xMg_{1-x}Se$ . По-друге, оскільки у нашому випадку  $C_{Mg} \ll [V_{Zn}]$ , то слід допустити вакансійний механізм входження атомів магнію у катіонну підгратку. По-третє, згідно сучасних уявлень, ізовалентна домішка викликає генерацію додаткових ВТД гратки, тип яких визначається співвідношенням ефективних зарядів  $Q^*$  базового напівпровідника ZnSe і утвореної сполуки з ІВД, тобто MgSe [10]. Оскільки  $Q_{MgSe}^* > Q_{ZnSe}^*$ , то у кристалі має відбуватись генерація вакансій цинку і міжвузловинного селену. Натомість генерація  $V_{Zn}$  є малоімовірною, оскільки Mg сам їх частково «заліковує». Внаслідок зменшення концентрації катіонних вакансій, компенсація додатного заряду мілких донорних центрів (однозарядні вакансії селену  $V_{Se}^*$ ), які «звільнились» з комплексів  $(V_{Zn}''V_{Se}^*)$ , відбувається за рахунок інших акцепторів. Останніми, скоріш за все, є негативно заряджені міжвузловинні атоми селену  $Se_i'$ , генерація яких стимулюється введенням ІВД магнію, причому їх концентрації мають бути сумірними, тобто  $[Se_i'] \approx C_{Mg}$ .

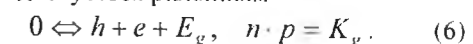
Проведемо розрахунок концентрацій рівноважних ВТД методом КХР з урахуванням викладених вище міркувань при зміні температури

легування у межах (373-1273°С) і концентрації магнію  $C_{Mg} = 10^{15}-10^{19}$  см<sup>-3</sup>.....[3, 4]

Процеси утворення нейтральних дефектів за схемою Шотткі та їх іонізація-деіонізація описується відповідними квазіхімічними реакціями та рівняннями рівноваги [5]

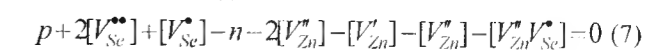


Термічна іонізація основних атомів кристалічної гратки підпорядковується рівнянням



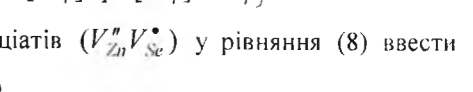
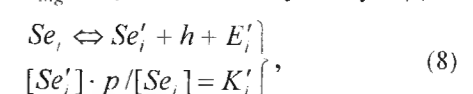
Тут  $H_S$  – ентальпія утворення дефектів Шотткі, тобто нейтральних катіонних  $V_{Zn}$  і аніонних  $V_{Se}$ . Індеси «'» і «''» означають від'ємний (акцептор) і додатний (донор) заряди,  $e$  і  $h$  - електрон і дірка, а  $n$  і  $p$  - їх концентрації у дозволених зонах. Нижні індеси «v» у символах енергій іонізацій відповідних дефектів відповідають вакансіям. Значення всіх констант, розрахованих з урахуванням ентальпій утворення відповідних дефектів при температурі плавлення ~ 1800 К кристалів ZnSe наведено у табл. 1.

Рівняння електронейтральності у випадку дефектів Шотткі, а також їх можливих асоціатів, при 1800 К має вигляд



Процедура розрахунку простих та асоціативних дефектів у бездомішкових кристалах при низьких температурах детально описана у роботі [5], яка, власне, і була використана у подальшому.

Легування селеніду цинку ІВД домішкою Mg призводить до зміни ансамблю ВТД, що потребує окремого розгляду. При цьому приймається рівність  $[V_{Se}^*] = [Se_i'] = C_{Mg}$  легування селеніду цинку ІВД



а замість асоціатів  $(V_{Zn}''V_{Se}^*)$  у рівняння (8) ввести інші  $(V_{Se}^{**}Se_i')$ .

Таблиця 1

Ентальпія		Константи рівноваги при 1800 К	
Символ	Величина, еВ	Символ	Значення у мольн. %
$H_S$	3,1	$K_S$	$6,6 \cdot 10^{-8}$
$E'_v$	0,2	$K'_v$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
$E''_v$	1,2	$K''_v$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
$E^*_v$	0,03	$K^*_v$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
$E^{**}_v$	2,1	$K^{**}_v$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
$E'_i$	0,03	$K'_i$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
$E_g$	$2,81-4,1 \cdot 10^{-4}$	$K_g$	$7,0 \cdot 10^{-13}$

Залежності концентрацій домінуючих дефектів при 300 К від температури легування  $T_a$  при максимальній концентрації домішки Mg ( $C_{Mg} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) наведено на рис. 1.

Видно, що у всьому діапазоні зміни  $T_a$ , домінуючими є однозарядні вакансії цинку і селену, а також однозарядний міжвузловинний селен. При цьому збільшення температури легування викликає зростання концентрацій акцепторних центрів ( $V'_{Zn}$  і  $Se'_i$ ) і зменшення концентрації донорів  $V^*_{Se}$ . Провідність при цьому, однак, залишається дірковою, а концентрація дірок є максимальною при найменшій з вибраного діапазону температурі, тобто  $T_a \approx 373$  К. Концентрація асоціатів донорного типу ( $V^{**}_{Se}Se'_i$ ) при цій  $T_a$  є аномально низькою ( $\sim 10^4 \text{ см}^{-3}$ ), різко зростаючи до  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при  $T_a = 1073$  К., залишаючись всерівно набагато меншою від концентрацій акцепторних центрів  $V'_{Zn}$  і  $Se'_i$ , рис. 1. У зв'язку з цим, у вибраному діапазоні температур

легування, асоціати повинні слабо впливати на концентрацію вільних дірок, а зразки мають мати достатньо високу діркову провідність.

Зниження ж концентрації введеної домішки Mg призводить до зменшення  $p$  при  $T_a = \text{const}$ , однак, ця зміна є немонотонною. Як видно з рис. 2 найменший вплив  $C_{Mg}$  на концентрацію вільних дірок спостерігається в околі  $T_a \approx 700$  К, а величина  $p$  змінюється в межах  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В той же час збільшення  $T_a$  викликає падіння концентрації вільних дірок у всьому діапазоні зміни  $C_{Mg}$  порівняно з її величиною при  $T_a \approx 700$  К. Таким чином, незважаючи на відоме зростання розчинності домішок з ростом температури легування [4], використання  $T_a \geq 700$  К, як свідчать результати розрахунків, є невиправданим. З іншого боку, хоча при  $T_a < 700$  К і спостерігається тенденція до збільшення концентрації дірок, за цих умов важко отримати високу концентрацію ізовалентної домішки Mg відомими рівноважними методами. У зв'язку з

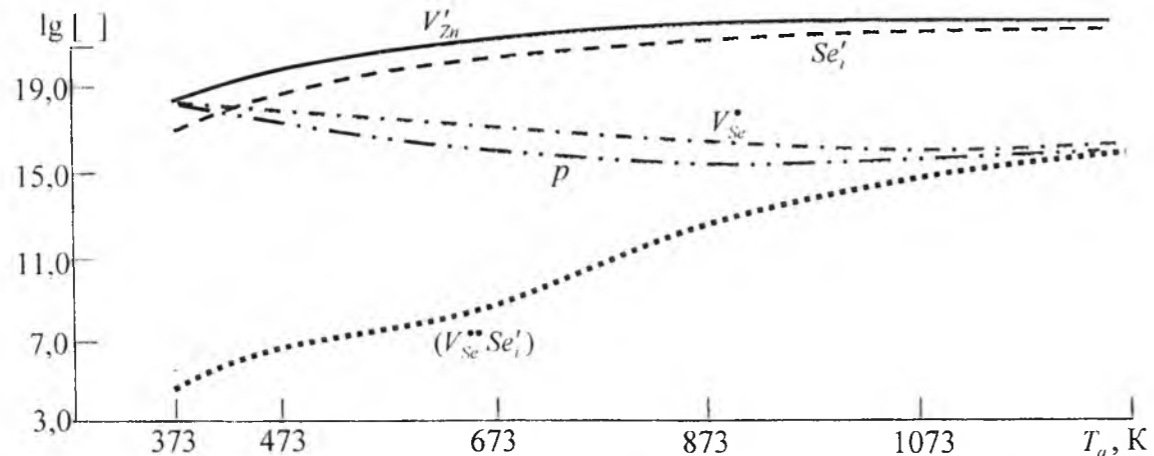


Рис. 1. Залежності рівноважних дефектів від температури відпалу у кристалах ZnSe:Mg при 300 К.  $C_{Mg} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

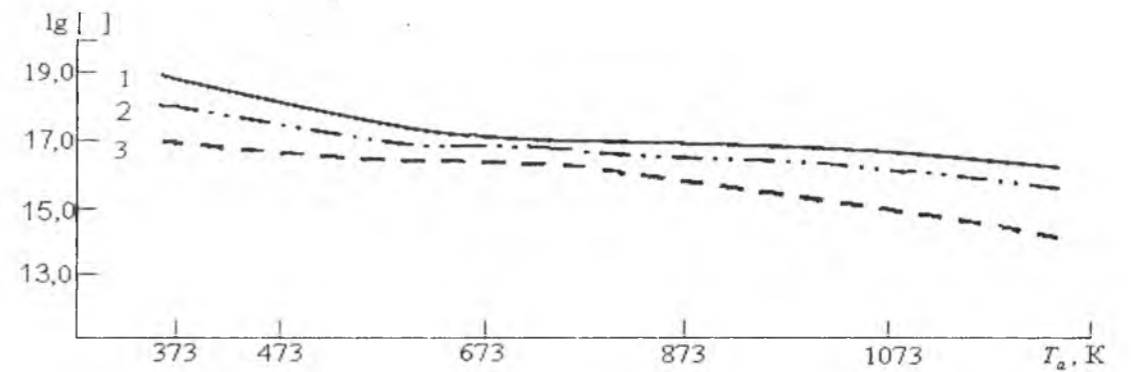


Рис. 2. Залежності концентрацій вільних дірок при 300 К у кристалах ZnSe:Mg від температури відпалу при різних концентраціях Mg: 1 –  $10^{19}$ , 2 –  $10^{17}$  і 3 –  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

цим, першочерговою задачею для технологів є пошук нових методів легування, які б забезпечували високу розчинність домішок при низьких температурах їх введення.

373-1073 К викликають зміну концентрації вільних дірок у межах  $10^{15} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

### Висновки

Таким чином, проведені розрахунки показують можливість отримання високої діркової провідності у кристалах ZnSe ізовалентною домішкою Mg. При цьому, варіація концентрації домішки та температури її введення відповідно у діапазонах  $10^{15}-10^{19} \text{ см}^{-3}$  та

**Махній В.П.** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри оптоелектроніки;  
**Ткаченко І.В.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри вищої математики та інженерно-технічних наук;  
**Черних О.І.** – аспірант;  
**Павлюк М.Ф.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки.

- [1] Физика соединений  $A^2B^6$  / Под ред. А.Н.Георгобиани и М.К. Шейнкмана (Наука, М. 1986).
- [2] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич, Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка (Кишинев: Штиинца. 1984).
- [3] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский, В.Н. Михаленко, Труды ФИАН 138, 70, 1983.
- [4] В.П. Махній, М.Д. Раранський, Точкові дефекти в алмазоподібних напівпровідниках (Рута, Чернівці. 2002).
- [5] І.В. Ткаченко, Дис... канд.фіз.-мат. наук. (Чернівці, 2005).
- [6] М.М. Слетов, Письма в ЖТФ. 27(2), 48, (2001).
- [7] В.П. Махній, Н.Д. Раранский, А.М. Слетов, И.В. Ткаченко, Неорганические материалы 40(9), 1 (2004).
- [8] V.I. Grivul, O.V. Makhniy, I.V. Tkachenko, Functional materials, 14(3), 1, (2007).
- [9] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рыжиков, и др. Селенид цинка. Получение и оптические свойства (Наука, М. 1992).
- [10] Ю.Н. Дмитриев, В.Д. Рыжиков, Л.П. Гальчинецкий, Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений типа  $A^{II}B^{VI}$  (ВНИИ Монокристаллов, Харьков: 1990).

V.P. Makhniy<sup>1</sup>, I.V. Tkachenko<sup>2</sup>, A.I. Chernyh<sup>1</sup>, M.F. Pavlyuk<sup>3</sup>

### The Defects Modeling in ZnSe Crystals with Isovalent Mg Impurity

<sup>1</sup>Yu.Fedkovych Chernivsi National University of handicrafts, Chernivsi, Ukraine

<sup>2</sup>Chernivsi Trade and Economics Institute, Chernivsi, Ukraine

<sup>3</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: pavlyuk@pu.if.ua

The calculation of equilibrium defects concentration in ZnSe crystals, doped with Mg isovalent impurity, is performed by quasicchemistry reaction method. It is shown, that single charged vacancies of zinc, selenium and interstitial selenium dominate. The holes conductivity remains at doping temperature chandes for 373-1273 K ranges and holes concentration increases at  $T_a$  decreasing and inputted Mg concentration increasing.

**Keywords:** quasi-chemical reaction, equilibrium defects, isovalent impurities, point defects, Schottky scheme.



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, Г.О. Паращук, Л.І. Никируй, Д.М. Фреїк

## Термодинаміка дефектної підсистеми кристалів II-VI у наближенні потенціалу Гіббса: моделювання, розрахунок

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: [goritchok@rambler.ru](mailto:goritchok@rambler.ru)

На прикладі кристалів II-VI ZnTe, CdTe, використовуючи метод, що базується на мінімізації термодинамічного потенціалу системи „кристал-пара” як функції концентрації дефектів, розраховано рівноважні концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу (температури відпалу T та тиску пари металу P<sub>Me</sub> чи телуру P<sub>Te</sub>).

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

Стаття поступила до редакції 11.02.2014; прийнята до друку 15.06.2011.

### Вступ

Кристали II-VI, типовими представниками яких є CdTe, ZnTe знайшли широке використання у напівпровідниковій техніці [1],[2]. Кадмій телурид CdTe – широкозонний напівпровідник, властивості якого активно досліджуються у зв'язку з можливістю створення на його основі ряду високоефективних оптичних та оптоелектронних приладів [1]. Цинк телурид належить до відносно мало вивчених прямозонних напівпровідників і викликає інтерес з точки зору розширення елементної бази сучасної електроніки. Крім того, ZnTe має високу фоточутливість і може з успіхом застосовуватися для ефективного перетворення сонячної енергії [2].

Основні електричні і фотоелектричні властивості ZnTe, CdTe визначаються власними та домішковими точковими дефектами, концентрація яких, окрім інших параметрів (енергії утворення дефекту, енергії його йонізації та зміни частоти коливань атомів в околі дефекту), залежить також від технологічних умов отримання та післяростової обробки кристалів. Зокрема, ефективно керувати типом і концентрацією точкових дефектів можна в процесі двотемпературного відпалу. Відпал зразків проводиться у вакуумованих ампулах в двозонній печі, де одна зона забезпечує температуру кристала T, а друга – температуру додаткового компонента (металу чи халькогену) і його тиск відповідно. У зв'язку з цим, актуальною є проблема створення моделі точкових дефектів, що дозволила б. з одного боку, виявити співвідношення, що існують між дефектами при двотемпературному відпалі, і з іншого боку – встановити якісну і кількісну залежність фізичних властивостей кристалів від їх концентрації.

В даній роботі методом термодинамічних потенціалів визначено переважаючий вид точкових дефектів в умовах двотемпературного відпалу кристалів ZnTe та CdTe в парі компонентів. При цьому розглянуто можливість утворення як нейтральних так і однократно й двократно йонізованих вакансій у катіонній та аніонній підгратках.

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

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі при двотемпературному відпалі безпосередньо визначали з системи рівнянь, що описують рівновагу в гетерогенній багатокомпонентній системі при заданих тиску P і температурі T [3]:

$$\sum \mu_i^{(g)} = 0, \quad (1)$$

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

Хімічний потенціал газу [4]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0. \quad (2)$$

Для одноатомного газу Zn (Cd):

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

Для двоатомного газу Te<sub>2</sub>:

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

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, що дорівнюють хімічному потенціалу компоненту взятому зі знаком «+» або «-», у кристалі використовували процедуру диференціювання енергії Гіббса G по концентрації дефекту. Енергію Гіббса представляли у вигляді:

$$G = G_0 + \sum (E + F_{\text{vib}})[D] + nE_c - pE_v - T(S_n + S_p + S_k), \quad (5)$$

де G<sub>0</sub> – енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів, E – енергія утворення дефекту, F<sub>vib</sub> – вільна коливна енергія дефекту, [D] – концентрації дефекту D, n та p – концентрації електронів та дірок, E<sub>c</sub>, E<sub>v</sub> – енергія дна зони провідності та стелі валентної зони, S<sub>k</sub> – конфігураційна ентропія, S<sub>n</sub>, S<sub>p</sub> – ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні. Сумування ведеться по всіх підгратках і всіх дефектах у підгратці.

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, Z – зарядовий стан дефекту,  $\epsilon_1, \epsilon_2$  – перший та другий рівні йонізації утвореного дефекту.

Енергії утворення нейтральних дефектів приймалися рівними значенням розрахованим в роботі [5] на основі термодинамічних параметрів кристалів.

У роботі [6], на основі аналізу загальних закономірностей у зміні спектрів фотостимульованого електронного парамагнітного резонансу та фотолюмінесценції для ряду сполук A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, запропоновано наступну, прийнятну нами для розрахунків, модель розміщення енергетичних рівнів вакансій у ZnTe: V<sub>Te</sub><sup>-</sup> – E<sub>c</sub>+0,729 eV, V<sub>Te</sub><sup>2-</sup> – E<sub>v</sub>+0,212 eV, V<sub>Zn</sub><sup>-</sup> – E<sub>v</sub>-0,106 eV, V<sub>Zn</sub><sup>2-</sup> – E<sub>v</sub>+0,400 eV.

Пошук літературних значень енергії утворення та йонізації власних дефектів для кадмій телуриду виявився дещо складнішим за рахунок неоднозначності результатів. Найменш дискусійним є питання про енергію йонізації міжвузлового атома кадмію –  $\epsilon_1 \approx E_c - 0.01$  eV,  $\epsilon_2 \approx E_c - 0.2$  eV (табл.2). Для вакансії телуру у деяких роботах приписуються значення енергій йонізації, що відповідають мілкому донору. Проте всі теоретичні розрахунки, і це підтверджується у деяких експериментальних роботах, вказують на те, що ці рівні є глибокими –  $\epsilon_1 \approx E_c - 0.4$  eV,  $\epsilon_2 \approx E_c - 0.8$  eV [7]. Для антиструктурного дефекту Te<sub>Cd</sub> авторами [8] запропоновано значення енергій йонізації  $\epsilon_1 \approx E_c - 1.4$  eV,  $\epsilon_2 \approx E_c - 1.6$  eV. Але ці донорні рівні ідентифіковані тільки методом ЕПР. Тому варто звернути увагу на роботу [9], де донорний рівень E<sub>c</sub>-0.58 eV приписується антиструктурному дефекту і ці дані добре узгоджуються з теоретичними розрахунками [10] –  $\epsilon_1 \approx E_c - 0.34$  eV,  $\epsilon_2 \approx E_c - 0.59$  eV. Серед акцепторних дефектів найменше інформації є про міжвузловий атом телуру. У більшості робіт його вважають глибоким акцептором з енергією йонізації  $\epsilon_1 \approx E_v + 0.15$  eV,  $\epsilon_2 \approx E_v + 0.57$  eV [10], [11]. Для вакансії кадмію, за даними

різних авторів, перший рівень йонізації знаходиться на  $\approx 0.05$  eV [11] або  $\approx 0.2$  eV [10] вище стелі валентної зони. Другий рівень також визначений неоднозначно і становить або E<sub>v</sub>+0.47 eV [12], або E<sub>v</sub>+0.6-0.8 eV [13]. Однак, на основі проведеного у [14] аналізу, все ж таки можна зробити висновок, про те що більш вірогідними є значення  $\epsilon_1 \approx E_v + 0.05$  eV,  $\epsilon_2 \approx E_v + 0.47$  eV.

Зміна вільної коливної енергії кристалу при утворенні дефекту розраховувалася наступним чином:

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

x – кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань з  $\omega_0$  на  $\omega$ . Зміну частоти коливань атомів в околі дефекту вважали варіаційним параметром моделі. ( $\omega/\omega_0 = 0.4$  для V<sub>Zn</sub> та  $\omega/\omega_0 = 3.0$  для V<sub>Te</sub>).

Ентропію визначали за законом Больцмана:

$$S_k = k \ln \left( \prod W_j \right) = \sum k \ln(W_j) = \sum S_j, \quad (8)$$

де W<sub>j</sub> – термодинамічна ймовірність j-ї підгратки. Для підгратки з кількома різними видами дефектів:

$$W_j = \frac{N_j!}{(N_j - \sum [D])! \prod [D]!}, \quad (9)$$

де N<sub>j</sub> – концентрація вузлів, у яких може утворитися дефект.

Для електронів та дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_c!}{(N_c - n)! n!}, \quad W_p = \frac{N_v!}{(N_v - p)! p!}, \quad (10)$$

де

$$n = N_c e^{\frac{\mu}{kT}}, \quad p = N_v e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}}. \quad (11)$$

N<sub>c</sub>, N<sub>v</sub> – густина станів у зоні провідності та у валентній зоні, відповідно; E<sub>g</sub> – ширина забороненої зони;  $\mu$  – хімічний потенціал електронів, який визначали з рівняння електронейтральності:

$$\sum Z[D] = N_c e^{\frac{\mu}{kT}} - N_v e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}}, \quad (12)$$

Тоді хімічний потенціал дефекту:

$$\mu_D^g = E_i + F_{\text{vib}} - kT \ln \left( \frac{N_j - \sum [D]}{[D]} \right) + \left[ n \left( \frac{E_c}{kT} - \ln \left( \frac{N_c - n}{n} \right) \right) + p \left( \frac{E_v}{kT} + \ln \left( \frac{N_v - p}{p} \right) \right) \right] \times \frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g / kT)}} \quad (13)$$

Основними точковими дефектами вважали вакансії цинку, кадмію і телуру, міжвузлові атоми кадмію і телуру: V<sub>Cd</sub>, V<sub>Te</sub>, V<sub>Te</sub>, Cd<sub>i</sub>, Te<sub>i</sub>, та антиструктурні дефекти Te<sub>Cd</sub> кожен з яких може знаходитися у трьох зарядових станах: нейтральний, однократно або двократно заряджений. Таким чином, для знаходження рівноважної концентрації дефектів, отримано систему шести рівнянь типу (1). Задача знаходження її розв'язку еквівалентна задачі мінімізації будь-якої

зростаючої функції  $L_{\text{MIN}}$  від абсолютних величин нев'язок  $L_{\text{MIN}} = \sum_i \left| \sum_j \mu_j^{(g)} \right|^2$ . Основним критерієм при виборі параметра  $t$  є швидкість збіжності ітераційного процесу при чисельному відшукуванні мінімуму. Координатами мінімуму функції  $L_{\text{MIN}}$  є рівноважні значення концентрацій 6 видів дефектів при заданих тиску пари додаткового компоненту  $P$  та температурі відпалу  $T$ . Вся процедура розрахунку реалі-

зована чисельно у середовищі MAPLE. Знаходження мінімуму проводили методом випадкових збурень, а початкові (стартові) значення координат задавали випадково.

Для знаходження концентрацій електронів та дірок використовували формули (11), де хімічний потенціал електронів визначали з формули (13).

Таблиця 1

Параметри, що використовувались при розрахунку для ZnTe

Параметр	Значення	Література
Внутрішня частота коливань молекули $\text{Te}_2$	$0,625102 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$	[7]
Відстань між ядрами у молекулі $\text{Te}_2$	$2,59 \cdot 10^{-10} \text{ м}$	[7]
Константа $K = P_{\text{Te}_2} P_{\text{Zn}}^2$	$K = 10^{-33440/T+20,33} \cdot (101325)^3, \text{ Па}^3$	[7]
Ефективна маса електронів	$0,2 m_0$	[15]
Ефективна маса дірок	$0,1 m_0$	[15]
Ширина забороненої зони	$E_g = 2,394 - 8,1 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T+210), \text{ eV}$	[16]
Температура Дебая	$T_0 = 300 \text{ К}$	[15]

Параметри точкових дефектів, що використовувалися при розрахунках концентрацій точкових дефектів в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу, наведено у табл. 1. Енергії утворення нейтральних дефектів  $G_0$  та зміни частот коливань атомів в околі дефектів, через неможливість їх теоретичного чи експериментального визначення з достатньою для використання при моделюванні точністю, вважали варіаційними параметрами моделі, які в процесі розрахунку концентрацій точкових дефектів підбирали таким чином, щоб отримати найкраще узгодження теоретично визначених залежностей концентрацій вільних носіїв заряду та ступеня відхилення від стехіометрії з експериментальними

даними. Параметр  $x$ , що входить у формулу (5), вважали рівним кількості найближчих атомів для вакансій, а для міжвузлових атомів – кількості найближчих атомів, плюс один (табл.2). Положення енергетичних рівнів дефектів може бути визначеним з аналізу спектрів фотолюмінесценції, катодолюмінесценції, електронного парамагнітного резонансу та деяких інших методик. Проте, навіть за умов наявності таких спектральних залежностей, ідентифікація енергетичних рівнів дефектів є складною задачею через те, що кількість експериментально виявлених переходів електронів значно перевищує число можливих власних точкових дефектів [17], [14].

Таблиця 2

Енергетичні параметри дефектів

	$V_{\text{Cd}}$	$\text{Cd}_i$	$V_{\text{Te}}$	$\text{Te}_i$	$\text{Te}_{\text{Cd}}$
$E_0, \text{ eV}$	3.70 3.44 [13] 3.75 [18] 3.65 [19]	2.04 2.26 <sup>a</sup> (2.04 <sup>b</sup> ) [10] 2.1 [20]	2.74 2.54 [19]	1.93 1.45 <sup>b</sup> (2.63 <sup>a</sup> ) [13] 1.71 [22]	3.70 3.3 [18] 3.92 [10]
$\epsilon_1, \text{ eV}$	$E_v + 0.05$ [11]	$E_c - 0.016$ [20]	$E_c - 0.38$ [7]	$E_v + 0.15$ [11]	$E_c - 1.44$ [8]
$\epsilon_2, \text{ eV}$	$E_v + 0.47$ [12]	$E_c - 0.17$ [21]	$E_c - 0.84$ [7]	$E_v + 0.57$ [10]	$E_c - 1.60$ [8]
$x$	4	5	4	5	5
$\omega/\omega_0$	1.2	0.25	1.70	0.31	0.27

<sup>a</sup> – міжвузловий атом розміщений в оточенні аніонів.  
<sup>b</sup> – міжвузловий атом розміщений в оточенні катіонів.

## II. Результати та їх обговорення

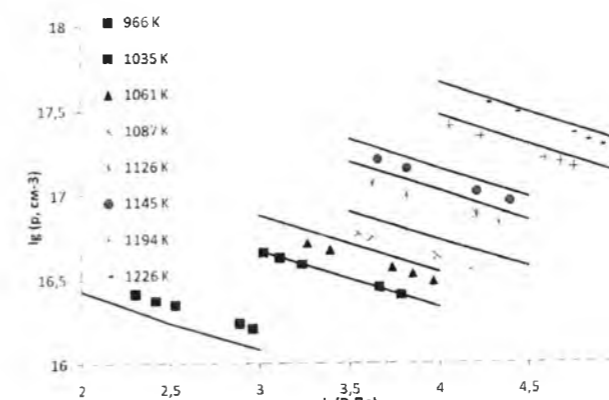


Рис. 1. Залежність концентрації вільних носіїв заряду (p) від тиску пари цинку  $P_{\text{Zn}}$  у кристалах ZnTe за різних температур  $T$  при двотемпературному відпалі. Криві – розрахунок, точки – експеримент [23].

Використовуючи отримані формули (1, 2, 13) проведено розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у ZnTe, CdTe. Результати представлені на рис. 1-рис. 9. Переважаючим типом дефектів у діапазоні тисків пари цинку ( $10^3 - 10^5$ ) Па та температур відпалу (1000 - 1200) К є двократно йонізовані вакансії цинку, концентрація яких збільшується як з ростом  $T$  так і зменшенням  $P_{\text{Zn}}$ . Одночасно, за таких умов збільшується й концентрація однократно йонізованих вакансій цинку  $V_{\text{Zn}}^+$ , причому її ріст є різкішим за ріст  $V_{\text{Zn}}^{2+}$ .

Як видно (рис. 1-2) теоретично визначені концентрації вільних носіїв задовільно описують експериментальні дані.

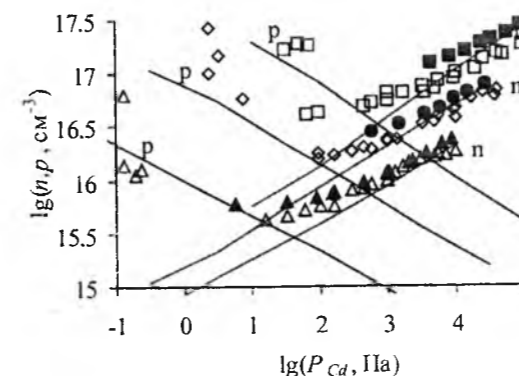


Рис. 2. Залежність концентрації електронів (n) та дірок (p) у кристалах CdTe при двотемпературному відпалі від парціального тиску пари кадмію  $P_{\text{Cd}}$  за різних температур. Криві – розрахунок, символи – експеримент ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$  –  $T = 870 \text{ К}$ ,  $\diamond$ ,  $\blacklozenge$  –  $T = 970 \text{ К}$ ,  $\square$ ,  $\blacksquare$  –  $T = 1070 \text{ К}$ . Відкриті символи – [8], закриті символи – [20].)

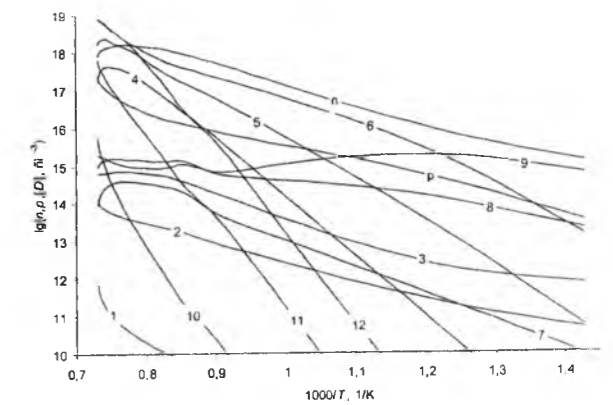


Рис. 3. Температурна залежність концентрації електронів (n), дірок (p) і точкових дефектів ([D]) кристалів CdTe при двотемпературному відпалі та  $P_{\text{Cdmax}}$ : 1 –  $[V_{\text{Cd}}^0]$ , 2 –  $[V_{\text{Cd}}^-]$ , 3 –  $[V_{\text{Cd}}^{2-}]$ , 4 –  $[Cd_i^0]$ , 5 –  $[Cd_i^+]$ , 6 –  $[Cd_i^{2+}]$ , 7 –  $[V_{\text{Te}}^0]$ , 8 –  $[V_{\text{Te}}^+]$ , 9 –  $[V_{\text{Te}}^{2+}]$ , 10 –  $[Te_i^0]$ , 11 –  $[Te_i^+]$ , 12 –  $[Te_i^{2+}]$ .

Згідно проведеного розрахунку, кристали з надлишком металу володіють n-типом провідності, а домінуючими дефектами є двократно заряджені вакансії телуру при температурах  $T < 870 \text{ К}$  (рис. 3, крива 9) та двократно заряджені міжвузлові атоми кадмію при температурах  $T > 870 \text{ К}$  (рис. 3, крива 6). Вище  $T = 1200 \text{ К}$  суттєво зростає концентрація однократно йонізованих міжвузлових атомів кадмію (рис. 3, крива 5) та двократно йонізованих міжвузлових атомів телуру (рис. 3, крива 12) і концентрація вільних носіїв заряду складним чином залежить від концентрацій усіх вищезгаданих дефектів.

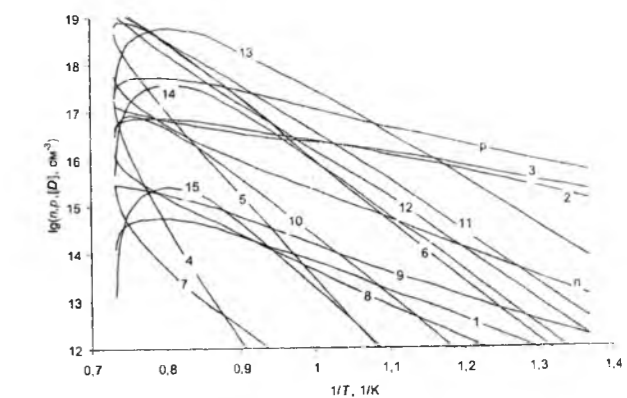


Рис.4. Температурна залежність концентрації електронів (n), дірок (p) і точкових дефектів ([D]) кристалів CdTe при двотемпературному відпалі та  $P_{\text{Te}max}$ : 1 –  $[V_{\text{Cd}}^0]$ , 2 –  $[V_{\text{Cd}}^-]$ , 3 –  $[V_{\text{Cd}}^{2-}]$ , 4 –  $[Cd_i^0]$ , 5 –  $[Cd_i^+]$ , 6 –  $[Cd_i^{2+}]$ , 7 –  $[V_{\text{Te}}^0]$ , 8 –  $[V_{\text{Te}}^+]$ , 9 –  $[V_{\text{Te}}^{2+}]$ , 10 –  $[Te_i^0]$ , 11 –  $[Te_i^+]$ , 12 –  $[Te_i^{2+}]$ , 13 –  $[Te_{\text{Cd}}^0]$ , 14 –  $[Te_{\text{Cd}}^+]$ , 15 –  $[Te_{\text{Cd}}^{2+}]$ .

У матеріалі насиченому телуром розглядалось дві моделі, які задовільно описують область гомогенності кристалів, але відрізняються енергіями йонізації донорного рівня антиструктурного атома телуру. На

рис. 4 представлено результати розрахунку, при проведенні якого антиструктурний дефект вважався донором з енергетичним рівнем  $\epsilon_1 \approx E_c - 1.44$  eV,  $\epsilon_2 \approx E_c - 1.60$  eV. Згідно з розрахунками, для такої моделі переважаючими акцепторними дефектами при надлишку телуру є однократно та двократно йонізовані вакансії кадмію  $V_{Cd}^-$ ,  $V_{Cd}^{2-}$ , при температурах  $T < 970$  К (рис. 4, криві 2,3), та однократно йонізовані міжвузлові атоми телуру при вищих температурах (рис. 4, крива 11). Вище  $T = 1200$  К акцепторна дія міжвузлових атомів телуру суттєво компенсується донорною дією двократно йонізованих міжвузлових атомів кадмію, концентрація яких за таких температур суттєво зростає (рис. 4, крива 6). Область гомогенності кристалів CdTe:Te до температур  $T = 900$  К визначається йонізованими вакансіями кадмію, а при вищих температурах – нейтральними антиструктурними дефектами.

Зауважимо, що модель яка не враховує наявність у кристалі  $Te_{Cd}$  не описує задовільно характер температурної залежності ширини області гомогенності сполуки з боку надлишку халькогену. При неврахуванні моделі міжвузлових атомів телуру, максимум на теоретичній кривій солідус не буде розташований при надлишку телуру, що є у протиріччя з експериментальними даними [24].

Важливо зазначити, що вибір моделі енергетичних рівнів  $Te_{Cd}$ , є суттєвим при розрахунку електричних властивостей кристалів, насичених халькогеном. Якщо при моделюванні прийняти антиструктурні дефекти  $Te_{Cd}$  донорами з енергіями йонізації  $\epsilon_1 = E_c - 0.34$  eV,  $\epsilon_2 = E_c - 0.59$  eV (друга модель), то неможливо пояснити отримання CdTe р-типу провідності при  $T > 900$  К. Згідно розрахунку, при високих температурах відпалу йонізовані антиструктурні дефекти, повністю компенсують акцепторну дію міжвузлових атомів телуру, які при цих умовах є домінуючими акцепторами. Через складність постановки холлівського експерименту поки що неможливо налати перевагу одній із запропонованих моделей дефектної підсистеми CdTe:Te.

При відпалі кристалів ZnTe у парі телуру спостерігається домінування однократно йонізованих катіонних вакансій (рис. 7-9). При цьому досить високою є і концентрація нейтральних вакансій цинку, яка при температурах вище  $\approx 1100$  К навіть перевищує концентрацію однократно йонізованих дефектів цього типу. Така зміна зарядового стану домінуючого дефекту зумовлена зміщенням рівня Фермі в бік валентної зони, що спричинено збільшенням концентрації вільних дірок у зоні з ростом загальної концентрації акцепторних дефектів.

Суттєвого впливу донорних вакансій телуру у досліджуваних діапазонах технологічних параметрів не спостерігається. Найбільше вакансій халькогену перебуває у зарядовому стані  $2+$  (рис. 5 - 9, крива 4),

а кількість нейтральних та однократно йонізованих вакансій значно менша.

Показовим з точки зору підтвердження адекватності розглянутої моделі дефектної підсистеми є той факт, що енергія утворення нейтральної вакансії цинку отримана шляхом варіювання для найкращого узгодження теоретичної залежності  $p(T, P_{Zn}, P_{Te})$  з експериментальною ( $E_0 = 4.59$  eV) практично рівна теоретично рахованій у роботі [5] величині ( $E_0 = 4.39$  eV).

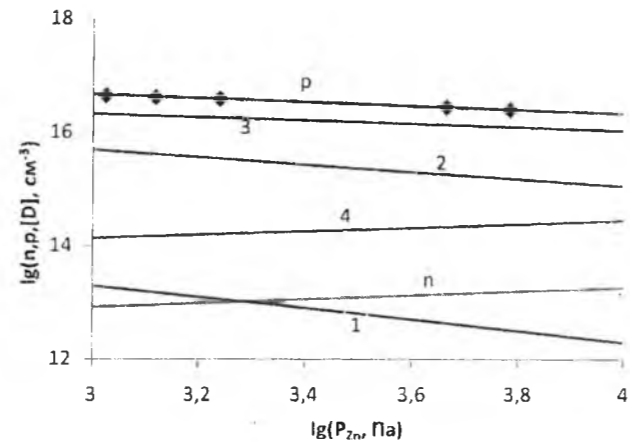


Рис. 5. Залежність концентрації електронів (n), дірок (p) та точкових дефектів ([D]) у кристалах ZnTe від тиску пари цинку  $P_{Zn}$  при двотемпературному відпалі за температури  $T = 1035$  К (1 –  $[V_{Zn}^0]$ , 2 –  $[V_{Zn}^-]$ , 3 –  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 4 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ). Криві розрахунок, точки – експеримент [23].

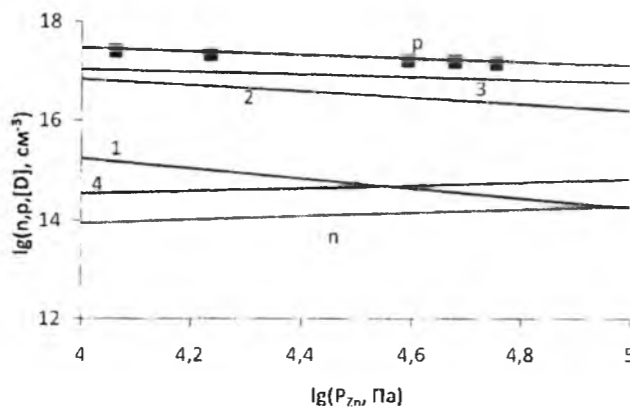


Рис. 6. Залежність концентрації електронів (n), дірок (p) та точкових дефектів ([D]) у кристалах ZnTe від тиску пари цинку  $P_{Zn}$  при двотемпературному відпалі за температури  $T = 1194$  К (1 –  $[V_{Zn}^0]$ , 2 –  $[V_{Zn}^-]$ , 3 –  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 4 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ). Криві розрахунок, точки – експеримент [23].

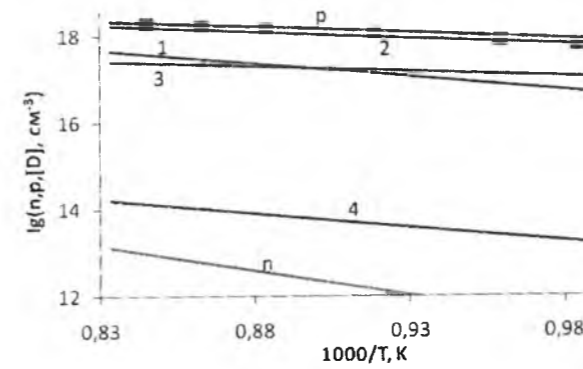


Рис. 7. Залежність концентрації електронів (n), дірок (p) та точкових дефектів ([D]) у кристалах ZnTe від температури при двотемпературному відпалі у парі телуру ( $P_{Te} = 13300$  Па). (1 –  $[V_{Zn}^0]$ , 2 –  $[V_{Zn}^-]$ , 3 –  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 4 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ). Криві розрахунок, точки – експеримент [23].

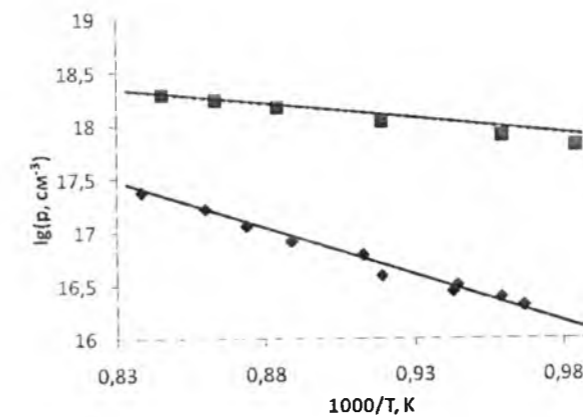


Рис. 9. Залежність концентрації вільних носіїв заряду у кристалах ZnTe від температури T при двотемпературному відпалі у парі цинку ( $\diamond$ ,  $P_{Zn} = 133000$  Па) та парі телуру ( $\blacksquare$ ,  $P_{Te} = 133000$  Па). Криві розрахунок, точки – експеримент [23].

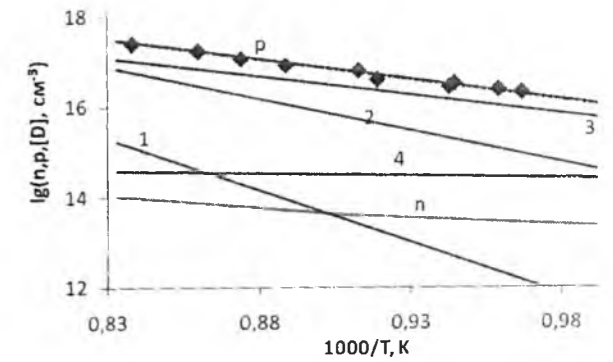


Рис. 8. Залежність концентрації електронів (n), дірок (p) та точкових дефектів ([D]) у кристалах ZnTe від температури при двотемпературному відпалі у парі цинку ( $P_{Zn} = 13300$  Па). (1 –  $[V_{Zn}^0]$ , 2 –  $[V_{Zn}^-]$ , 3 –  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 4 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ). Криві розрахунок, точки – експеримент [23].

турах  $T = (1000-1200)$  К домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії цинку, а у віддалених в парі телуру ( $P_{Te} = 13300$  Па) за тієї ж температури – однократно йонізовані вакансії цинку.

- Показано, що домінуючим дефектом у кристалах n-CdTe:Cd є  $Cd_{Te}^{2+}$  при  $T > 870$  К, та  $V_{Te}^{2+}$  при  $T < 870$  К; у кристалах CdTe:Te основним дефектом до температур  $T \approx 900$  К є  $V_{Cd}$  та  $V_{Cd}^{2-}$ , а при вищих температурах –  $Te_{Cd}^0$ .
- Теоретично розраховані концентрації вільних носіїв струму та ступінь відхилення від стехіометрії кристалів ZnTe та CdTe задовільно узгоджуються з експериментальними даними у широкому інтервалі тисків пари кадмію  $P_{Cd}$ , цинку  $P_{Zn}$  та температури відпалу  $T$ , що свідчить про адекватність представленої моделі дефектної підсистеми та коректність зроблених на її основі висновків.

Робота виконується в рамках наукового проекту №01074006768 Міністерства освіти і науки України.

**Горічок І.В.** – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;  
**Парашук Т.О.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Никируй Л.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент,  
**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, академік АНВІН України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

### Висновки

- Методом термодинамічних потенціалів досліджено дефектну підсистему кристалів ZnTe та CdTe в умовах двотемпературного відпалу у парі компонентів. Розраховано концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в залежності від температури відпалу  $T$  та парціального тиску пари компонентів  $P_{Zn}$ ,  $P_{Cd}$ ,  $P_{Te}$ .
- Встановлено, що за умов відпалу кристалів ZnTe у парі цинку ( $P_{Zn} = 13300$  Па) при темпера-

[1]. Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисик, Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості, (Іван Федоров, Київ, 2000).  
 [2]. А. Сакалас, З. Янушкевичюс, Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях (Наука, М. 1988).  
 [3]. S. Walas, Phase equilibria in chemical engineering. Vol 1. (Myr, M. 1989).

- [4]. Ю.Б. Румер, М.Ш.Рывкин, Термодинамика, статистическая физики и кинетика (Наука, М. 1972).  
 [5]. I.V. Gorichok, ФХТТ 12(2), 322 (2011).  
 [6]. B.K. Meyer, W. Stadler, Journ. of Crys. Growth. 161, 119 (1996).  
 [7]. S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert, Physica B, 308, 958 (2001).  
 [8]. R. Grill, A. Zappettini, Progress in crystal growth and characterization of materials 48/79, 209 (2004).  
 [9]. С.Н. Максимовский, С.П. Коблева, Неорганические материалы 22(6), 922 (1986).  
 [10]. Wei Su-Huai, S. B. Zhang, Physical Review, B. 66 1552111 (2002).  
 [11]. S.S. Chern, H.R.Vudyanath, F.A. Kroger, Journal of solid state chemistry 14, 33 (1975).  
 [12]. B.K. Meyer, W. Stadler, Journal of Crystal Growth 161, 119 (1996).  
 [13]. M.A. Berding, Physical Review, 60(12) 8943 (1999).  
 [14]. Д.М.Фреїк, І.В.Горічок, Прикарпатський вісник НТШ 1(5) 104 (2009).  
 [15]. Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порешкая, Полупроводниковые соединения, их получение и свойства (Наука, М. 1967).  
 [16]. Y.Kenji, Y.Minoru, Y.Takayuki, Physica B. 254 (2003).  
 [17]. A.Castaldini, A.Cavallini, B.Fraboni, P.Fernandez, J.Piqueras, Journal of Applied Physics 83(4) 2121 (1998).  
 [18]. В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева, Кристаллография 28(2), 394 (1983)  
 [19]. В.В. Прокопів, І.В. Горічок, Фізика і хімія твердого тіла 7(4) 717-719 (2006).  
 [20]. П.М.Фочук, О.Е. Панчук, Л.П. Щербак, Фізика і хімія твердого тіла 5(1), 136 (2004).  
 [21]. Е.А. Боброва, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, А.Ф. Плотников, Физика и техника полупроводников 36(12), 1426 (2002).  
 [22]. Li Yujie, Ma Guoli, Jie Wanqi, Journal of Crystal Growth 256, 266 (2003).  
 [23]. F. T.J. Smith, J. Phys. Chem. Solids. 32, 2201 (1971).  
 [24]. А.С. Медведев. Физика и химия соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> (Мир, М. 1970).

I.V. Gorichok, T.O. Parashchuk, L.I. Nykyruy, D.M. Freik

## Thermodynamics of Defects Subsystem of II-VI Crystals in Gibbs Potential Approximation: Modeling, Calculation

*I'asyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: gorichok@rambler.ru*

In example of II-VI ZnTe, CdTe crystals, using method which based on minimizing the thermodynamic potential of the "crystal-pair" as a function of defect concentration, have been calculated equilibrium concentration of point defects and free carriers in zinc telluride crystals ZnTe and CdTe depending on technological factors of two-temperature annealing (annealing temperature T and vapor pressure of zinc P<sub>Me</sub> or tellurium P<sub>Te</sub>).

УДК 546.24'81'54-31

ISSN 1729-4428

П.М. Милян, Г.В. Кун, Ж.І. Милян, Л.В. Біланчук, В.О. Товт

## Фізико-хімічне дослідження системи Pb-Te-O

*ДВНЗ "Ужгородський національний університет", вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000, Україна, pet-milyan@yandex.ru*

В даній роботі проведений фізико-хімічний аналіз процесу взаємодії оксидів PbO і TeO<sub>2</sub>. Твердофазним синтезом одержано тернарну сполуку PbTeO<sub>3</sub>. Методами РФА та ДТА проведена її ідентифікація. Вивчені деякі фізико-хімічні властивості сполуки PbTeO<sub>3</sub>: кристалічна структура, пікнометрична густина, електрофізичні параметри.

**Ключові слова:** оксиди, тернарна сполука, структура.

*Стаття поступила до редакції 13.02.2013; прийнята до друку 15.06.2014.*

## Вступ

Для досягнення основної задачі сучасного матеріалознавства – створення матеріалів з технічно важливим комплексом властивостей та експлуатаційними характеристиками, необхідно встановлення функціональних зв'язків "структура-властивості", які дозволяють вести цілеспрямований пошук і синтез необхідних матеріалів наперед заданими властивостями.

Дослідження фазових рівноваг служить науковим фундаментом для розробки фізико-хімічних основ одержання складних оксидних сполук.

В даній роботі проведено дослідження потрійної системи Pb-Te-O по розрізу PbO-TeO<sub>2</sub>, яка представляє значний науковий та практичний інтерес, оскільки в ній знаходяться сполуки, які володіють важливими фізико-хімічними властивостями. Тому розробка технологічних умов синтезу керамічних матеріалів у системі Pb-Te-O, дослідження їх кристалічної структури, фізико-хімічних та хімічних властивостей є актуальною.

Дослідження потрійної системи Pb-Te-O проводилося в роботах [1-8], які були направлені на вивчення фазових рівноваг, методів синтезу та властивостей сполук, що утворюються на різних розрізах даної системи.

Автори роботи [1] показали, що в результаті дослідження системи PbO-TeO<sub>2</sub> в інтервалі концентрацій 0-50 мол. % PbO методами рентгенографічного та термічного аналізів встановлено існування фаз PbO·TeO<sub>2</sub>, PbO·3TeO<sub>2</sub>, 3PbO·TeO<sub>2</sub>, 6PbO·TeO<sub>2</sub> (рис. 1). Після проведення дослідження в усьому концентраційному інтервалі вони виявляють нові фази PbO·4TeO<sub>2</sub> та 2PbO·3TeO<sub>2</sub>.

Разом з тим, автори [2] вважають, що в системі PbO-TeO<sub>2</sub> не існує сполуки з молярним співвідношенням 1:1, а в [3] - отримані монокристали телуриду плумбуму тетрагональної модифікації β-PbTeO<sub>3</sub>. В результаті діелектричних, рентгенографічних та нелінійних оптичних досліджень при 530 К в кристалах зафіксований зворотній фазовий перехід. Зроблено заключення про те, що нижче точки фазового переходу β-PbTeO<sub>3</sub> знаходиться в спонтанно-поляризованому стані.

В роботі [4] методом спонтанної кристалізації з розчину в розплаві отримані монокристали β-PbTeO<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>TeO<sub>5</sub> (розріз PbO-TeO<sub>2</sub>) та Pb<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub> (розріз PbTeO<sub>4</sub>-PbO). Кристали α-PbTeO<sub>3</sub> та Pb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (розріз PbO-TeO<sub>2</sub>) вирощені методом Чохральського. Встановлено, що сполуки β-PbTeO<sub>3</sub> і Pb<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub> є сегнетоелектриками з T<sub>c</sub>=530 К і 490 К відповідно.

Аналіз літературних даних [5-8] показує, що в системі Pb-Te-O існує цілий ряд проміжкових фаз, деякі з них є перспективними сегнето- та

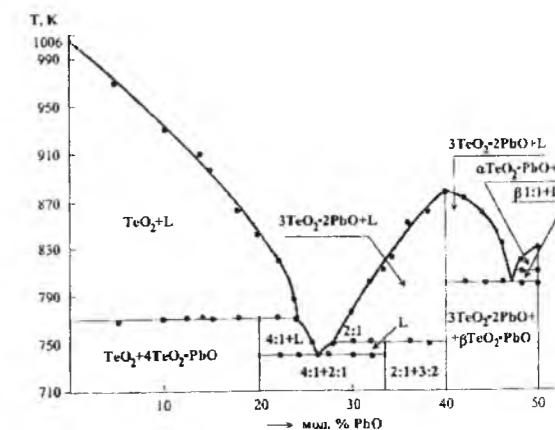


Рис. 1. Часткова діаграма стану системи PbO-TeO<sub>2</sub>.



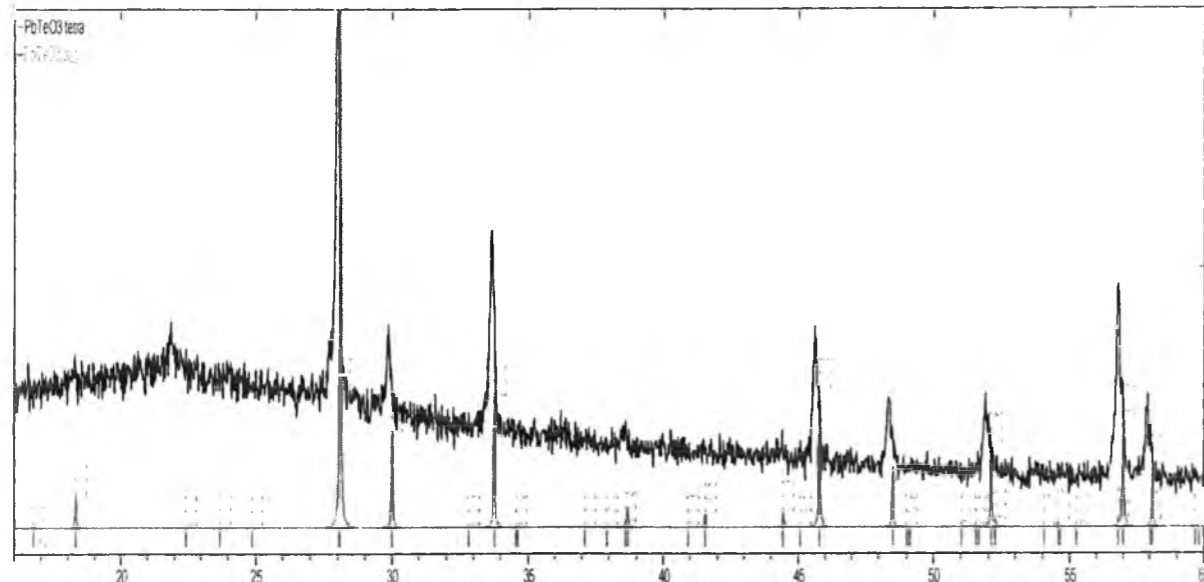


Рис. 2. Дифрактограма сплаву складу 50 мол. % PbO : 50 мол. % TeO<sub>2</sub>.

п'єзоелектричними матеріалами.

В той же час, в літературі відсутні відомості про одержання керамічних тонких та товстих шарів телуриту і телурату плюмбуму та дослідження їх фізико-хімічних властивостей, а результати науковців досить суперечливі.

Разом з тим, керамічні оксидні матеріали на основі плюмбуму і телуру можуть володіти цікавими сегнетоелектричними властивостями.

## I. Експериментальна частина

Вихідні бінарні оксиди PbO та TeO<sub>2</sub> (марка х.ч.) в необхідних стехіометричних співвідношеннях завантажували в алуновий тигель та нагрівали. Синтез проводили в атмосфері кисню повітря. Температура синтезу складала 773 К.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в Si K<sub>α</sub>-випроміненні з використанням нікелевого фільтру методом порошку [9, 10]. Реєструючим пристроєм був лічильник СРР-4. В якості вимірювально-реєструючої частини використовували напівпровідникові електронно-обчислювальні пристрої ПР-ММ та самописець КСП-4.

Для визначення фазового складу та ідентифікації бінарних і тернарних фаз, усі вихідні речовини та продукти реакції піддавали диференційно-термічному аналізу, який виконували за загальновідомими методиками [11-12].

Для визначення густини матеріалів у вигляді порошків використовували пікнометричний метод [13-15].

Величину діелектричної проникності ε вимірювали на частоті 1 МГц цифровим вимірювачем LCR E7-12, що дозволяє вимірювати ємність з точністю ±1·10<sup>-3</sup> пФ.

## II. Результати та їх обговорення

Синтез сплавів системи Pb-Te-O по розрізу PbO-TeO<sub>2</sub> проводили методом твердофазної реакції через 10 мол. %. Продукти синтезу представляли собою порошки білого кольору з жовтуватим відтінком (по мірі збільшення мол. % PbO), стійкі на повітрі.

В результаті проведеного рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що для сплаву складу 50 мол. % PbO – 50 мол. % TeO<sub>2</sub> характерні серії рефлексів, що відповідають проміжковій фазі PbTeO<sub>3</sub> (рис.2). Нами були розраховані параметри кристалічної ґратки для сполуки PbTeO<sub>3</sub>. Ця тернарна сполука кристалізується в тетрагональній сингонії, пр. гр. P4<sub>1</sub>, з параметрами ґратки a=5.325(6), c=11.953(8) Å.

Результати диференційно-термічного аналізу показали, що складний оксид телуриту плюмбуму PbTeO<sub>3</sub> плавиться при температурі 838 К, що підтверджує результати роботи [1].

Дослідження густини сплавів пікнометричним методом показали, що із збільшенням вмісту PbO спостерігається поступове збільшення значення густини в усьому досліджуваному інтервалі. Для тернарної сполуки PbTeO<sub>3</sub> густина становить 7,49 г/см<sup>3</sup>.

В даній роботі була досліджена кристалічна структура тернарної сполуки PbTeO<sub>3</sub> та побудована її структурну модель (рис. 3).

Структура PbTeO<sub>3</sub> складається із тригональних пірамід TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, які зв'язані між собою атомами Плюмбуму. Атоми Плюмбуму утворюють T-подібне деформоване координаційне оточення з трьома атомами Оксигену. Таким чином, утворюється трьохмірний неперервний каркас. Структурна модель сполуки PbTeO<sub>3</sub> побудована за допомогою програми ORTEP-3 [16].

Окрім цього, проведено дослідження

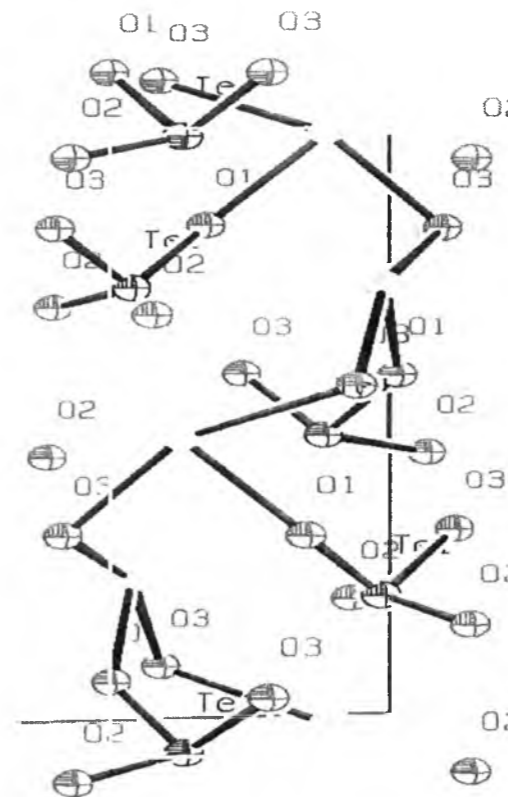


Рис. 3. Елементарна комірка сполуки PbTeO<sub>3</sub>

● – атоми Оксигену, ● – атоми Телуру, ● – атоми Плюмбуму).

температурної залежності діелектричної проникності ε (рис.4) керамічних зразків PbTeO<sub>3</sub>, одержаних при T 773 К.

На кривій температурної залежності ε=f(T) в області температур 530-535 К спостерігається аномалія у вигляді розмитого максимуму. Значення діелектричної проникності в максимумі рівне 110.

Вивчена поведінка даної аномалії від режимів одержання, попередньої поляризації, термічної

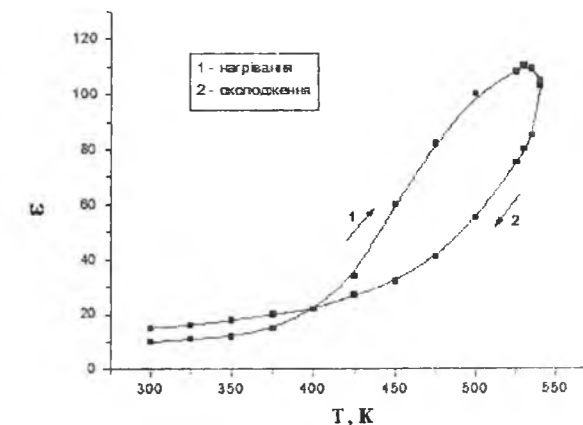


Рис. 4. Температурна залежність діелектричної проникності ε для PbTeO<sub>3</sub>

обробки. Одержані результати свідчать про наявність сегнетоелектричних властивостей у даному матеріалі.

Експериментальні результати нашого дослідження показали, що тернарну сполуку PbTeO<sub>3</sub> можна отримати синтезом PbO та TeO<sub>2</sub> в присутності кисню повітря, а не тільки в евакуйованих ампулах. Цей процес не призводить до великих енергозатрат та не потребує спеціальної апаратури.

**Милян П.М.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач науково-дослідною лабораторією НДІ фізики і хімії твердого тіла;  
**Кун Г.В.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії хімічного факультету;  
**Милян Ж.І.** – молодший науковий співробітник НДІ фізики і хімії твердого тіла;  
**Біланчук Л.В.** – магістр 5-го курсу хімічного факультету;  
**Товт В.О.** – студентка 4-го курсу хімічного факультету.

[1] D. Stavrakieva, Y. Ivanova, J. Pyrov, Mater. Science. 23(5), 1871 (1988).  
 [2] I.M. Young. Mater. Science. 14(7), 1579 (1979).  
 [3] Л.И. Коссе, Е.Д. Политова, А.А. Буш, А.В. Астафьев, С.Ю. Стефанович, Е.А. Мызгин, Ю.Н. Веневцев, Кристаллография. 28(3), 510 (1983).  
 [4] Л.И. Коссе, Е.Д. Политова, А.В. Астафьев, А.В. Гурьев, И.И. Турок, Ю.Н. Веневцев, Физика твердого тела. 25(7), 2029 (1983).  
 [5] Р.Н. Князева, Т.А. Ларионова, И.А. Шевченко, ЖНХ. 22(8), 2061 (1977).  
 [6] O.I. Tananayeva, Z.K. Iaturova, A.V. Novoselova, Inorganic materials. 13(2), 324 (1977).  
 [7] Л.И. Коссе, Е.Д. Политова, А.А. Буш, С.Ю. Стефанович, Ю.Н. Веневцев, Кристалло-графия. 28(3), 514 (1983).  
 [8] Ph. Sciau, J. Lapasset, J. Moret, Acta Cryst. C42, 1688 (1986).  
 [9] Я.С. Уманский. Рентгенография металлов и полупроводников (Металлургия, Москва, 1969).  
 [10] Г. Липсон, Г. Стилл. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1972).  
 [11] Г. Берг. Введение в термографию (Наука, Москва, 1969).  
 [12] Л.Г. Берг, Н.П. Бурмистрова, Н.И. Озерова, Г.Г. Цуринов. Практическое руководство по термографии (Изд-во Казанского университета, Казань, 1967).  
 [13] С.С. Кивилис. Техника измерения плотности жидкостей и твердых тел (Стандартгиз, Москва, 1959).  
 [14] С.С. Кивилис. Плотномеры (Энергия, Москва, 1980).

- [15] П.М. Милян, О.О. Семрад. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу "Хімія твердого тіла" (Вид-во Ужгородського держуніверситету, Ужгород, 1998).  
[16] L.J. Farrugia. Appl. Cryst. 30, 565 (1997).

P.M. Milyan, G.V. Kun, Zh.I. Milyan, L.V. Bilanchuk, V.O. Tovt

### Physico-Chemical Investigation of the Pb-Te-O System

*Uzhhorod National University, 46, Pidgirna Str, Uzhhorod, 88000, Ukraine*

In present work, the physico-chemical analysis of the interaction process for PbO and TeO<sub>2</sub> has been carried out. The ternary compound PbTeO<sub>3</sub> was obtained by solid-phase reaction: this compound was identified by X-ray diffraction and differential thermal analysis. Some properties of the PbTeO<sub>3</sub> compound (crystal structure, picnometric density, electrophysical parameters) were studied.

**Keywords:** oxides, ternary compound, structure.

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428

В.В. Ромака<sup>1</sup>, П. Рогль<sup>2</sup>, Л.П. Ромака<sup>3</sup>, Р.О. Корж<sup>1</sup>,  
Ю.В. Стадник<sup>3</sup>, В.Я. Крайовський<sup>1</sup>, А.М. Горинь<sup>3</sup>, О.І. Лах<sup>4</sup>

### Структура, енергетичні та кінетичні характеристики твердого розчину Zr<sub>1+x</sub>Co<sub>1-x</sub>Sb

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна, e-mail: romakav@lp.edu.ua;

<sup>2</sup>Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Верінгерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія, e-mail: peter.franz.rogli@univie.ac.at;

<sup>3</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна, e-mail: stadnyk\_yuriy@franko.lviv.ua;

<sup>4</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 Zr<sub>1+x</sub>Co<sub>1-x</sub>Sb у діапазоні T = 80 ÷ 400 К. 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 10.02.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

При дослідженні фазових рівноваг у системі Zr-Co-Sb при температурі 873 К у роботі [1] було підтверджено існування сполуки ZrCoSb, яка кристалізується у структурному типі MgAgAs

(F43m) і володіє напівпровідниковими властивостями [2, 3]. Детальний рентгено-структурний та рентгеноспектральний аналізи встановили, що даний антимонід характеризується областю гомогенності від складу Zr<sub>33,23</sub>Co<sub>33,23</sub>Sb<sub>33,54</sub> (a = 0,6042(4) нм) до Zr<sub>37,34</sub>Co<sub>29,53</sub>Sb<sub>33,13</sub> (a = 0,6055(3) нм).

З іншого боку, якщо у напівпровіднику атоми Zr (4d<sup>2</sup>5s<sup>2</sup>) витісняють з кристалографічної позиції 4c атоми Co (3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>), то у кристалі утворюється структурний дефект акцепторної природи. У роботі [1] на основі результатів розрахунку електронної структури Zr<sub>1+x</sub>Co<sub>1-x</sub>Sb припускалося, що таке генерування акцепторів повинно суттєво змінити ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення акцепторів та донорів) та привести до зміни типу основних носіїв струму. Однак, експериментальні дослідження електрокінетичних характеристик Zr<sub>1-x</sub>Co<sub>1-x</sub>Sb не виявили зміни знаку коефіцієнта термо-ерс, а електрони залишалися основними носіями струму для усіх складів твердого

розчину.

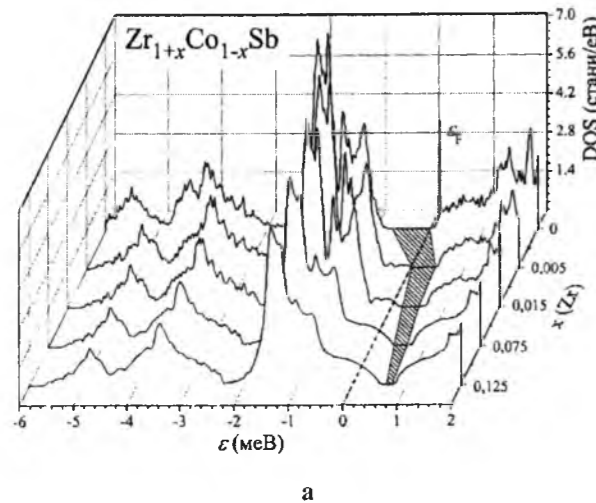
У даній роботі ми покажемо, що невідповідність в [1] між експериментальними результатами електрокінетичних досліджень та розрахунками електронної структури Zr<sub>1-x</sub>Co<sub>1-x</sub>Sb викликана неповним урахуванням особливостей просторового розташування атомів у твердому розчині і обмеженими можливостями рентгенівських методів дослідження. Запропонована робота зніме дане протиріччя. У даному контексті важливо зазначити, що розрахунки електронної структури виконуються на основі прийнятої моделі кристалічної структури. Наявність невідповідності кінетичних характеристик Zr<sub>1-x</sub>Co<sub>1-x</sub>Sb результатам прогнозування, зокрема, поведінки рівня Фермі, зумовлено саме недостатнім урахуванням реальної структури кристалу.

Досліджувалася кристалічна та електронна структури Zr<sub>1+x</sub>Co<sub>1-x</sub>Sb із залученням рентгенівських методів аналізу та розрахунку розподілу електронної густини методом Корінги-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [4]. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого опору ρ та коефіцієнта термо-ерс α у діапазоні T = 80 ÷ 400 К. Методики досліджень наведено в [1].

### I. Дослідження кристалічної та електронної структур $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$

В межах граничних складів області гомогенності сполуки  $ZrCoSb$  було синтезовано зразки для детального дослідження кристалічної та електронної структур, а також проведення електрокінетичних досліджень. Уточнення кристалічної структури для зразка, збагаченого атомами Zr, вказали на присутність у кристалографічній позиції 4c атомів Co статистичної суміші з атомів Zr – 14(1) % та Co – 86(1) %, а уточнений хімічний склад узгоджується з результатами мікрозондового аналізу. Зростання параметра елементарної комірки  $a$  при збільшенні вмісту Zr у структурі сполуки добре узгоджується із різницею в атомних радіусах атомів Zr ( $r_{Zr} = 0,160$  нм) та Co ( $r_{Co} = 0,126$  нм).

Для встановлення енергетичних характеристик  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ , зокрема, ширини забороненої зони  $E_g$ , положення рівня Фермі  $E_F$ , густини станів на рівні Фермі проведено розрахунок розподілу електронної густини DOS методом ККР (рис. 1,а) з урахуванням статистичної суміші атомів у позиції 4c з використанням когерентного потенціалу без конструювання надкомірки. Розрахунки показують, що у випадку  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ ,  $x=0$ , сполука є напівпровідником з шириною забороненої зони  $E_g = 661,6$  меВ, а рівень Фермі розташовується поблизу зони провідності, що є характерним для напівпровідників електронного типу провідності. Заміщення атомів Co атомами Zr приводить до появи у забороненій зоні напівпровідника біля валентної зони енергетичного рівня (зони), породженого структурними дефектами акцепторної природи. Відповідно, рівень Фермі тепер буде локалізований у домішковій акцепторній зоні, що в експерименті повинно привести до зміни типу основних носіїв струму: від електронів до дірок. По мірі збільшення концентрації атомів Zr у позиції 4c наростає ширина



домішкової акцепторної зони. Оскільки домішковий акцепторний рівень (зона) практично зливається зі стелею валентної зони, утворюючи «хвіст» валентної зони, то суттєво зменшується ефективна ширина забороненої зони (енергетична щільність між краєм зони провідності та домішковою зоною) до значень  $E_g(x=0,125) = 76,3$  меВ при складі  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ ,  $x=0,125$  (рис. 1,б, крива 1). Зазначимо, що результати розрахунку DOS для  $Zr_{1-x}Co_{1-x}Sb$  співпадають з такими, отриманими в [1].

Той факт, що в  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ ,  $x > 0$ , відбувається суттєве зменшення ефективної ширини забороненої зони, а рівень Фермі фіксується домішковою зоною, яка злита із валентною зоною, слід очікувати на металічний тип провідності до температур, при яких буде відбуватися закид електронів з «хвоста» валентної зони у зону провідності. У такому разі, на температурній залежності питомого електроопору має виникнути активаційна ділянка, яка буде проявом теплового закиду електронів у зону провідності. Такий процес може призвести до повторної зміни знаку коефіцієнта термо-ерс, оскільки електрони почнуть домінувати у провідності напівпровідника. З іншого боку, зростання густини станів на рівні Фермі при зростанні значень  $x$  прогнозує зменшення значень питомого електроопору.

### II. Дослідження кінетичних характеристик $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$

На рис. 2 наведено результати вимірювань температурних залежностей питомого електроопору  $\ln\rho(1/T)$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$  для двох зразків  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ , складі яких знаходяться на протилежних сторонах області гомогенності сполуки. З рис. 2а можемо бачити, що температурна залежність  $\ln\rho(1/T)$   $ZrCoSb$  є типовою для напівпровідників, на якій присутні дві активаційні

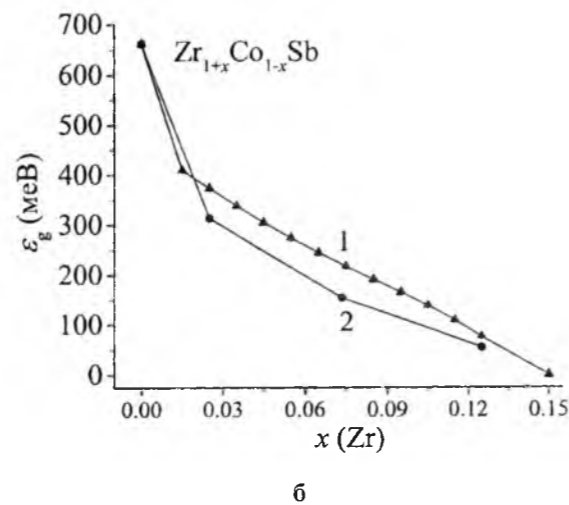


Рис. 1. Розрахунок розподілу електронної густини DOS (а) та ефективної ширини забороненої зони  $E_g$  (б)  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ : 1 – з урахуванням статистичної суміші атомів у позиції 4c; 2 – з урахуванням зайняття атомами Zr позиції 4c атомів Co та появи вакансій у позиції 4c

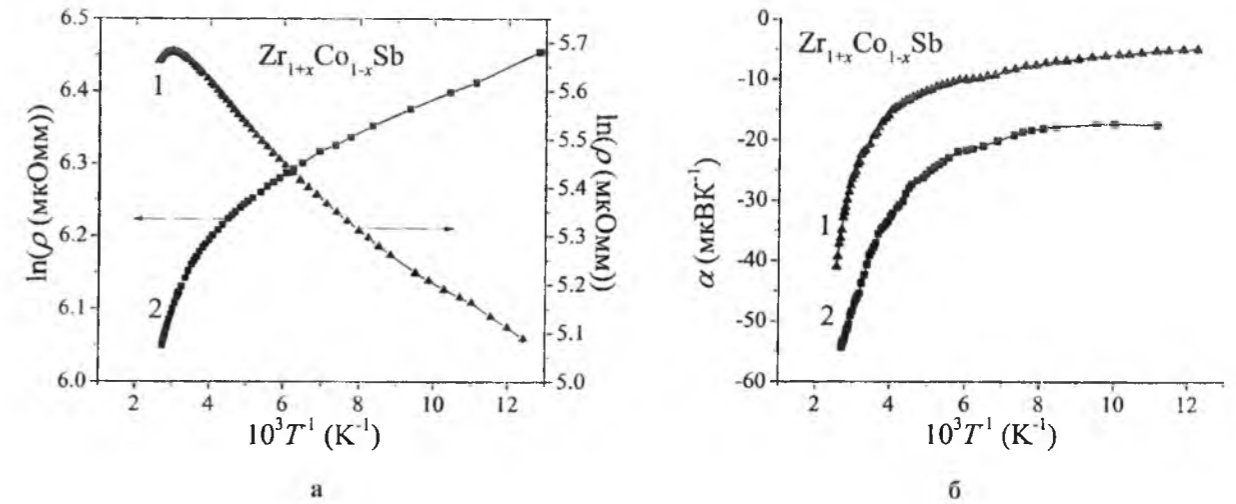


Рис. 2. Температурні залежності питомого опору  $\rho$  (а) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  (б)  $Zr_{1-x}Co_{1-x}Sb$ : 1 –  $x = 0,13$ ; 2 –  $x = 0$

ділянки. З високотемпературної активаційної ділянки  $\ln\rho(1/T)$  було визначено значення енергії активації електронів з домішкової донорної зони у зону провідності  $E_1^p = 16,4$  меВ, яке показує глибину залягання рівня Фермі  $E_F$  відносно краю зони провідності, а також значення енергії активації стрибкової провідності по домішковій донорній зоні напівпровідника  $E_3^p = 1,9$  меВ. Те, що має місце активація електронів з рівня Фермі на край зони провідності напівпровідника  $ZrCoSb$ , засвідчують результати зміни значень коефіцієнта термо-ерс, які залишаються від'ємними в усьому температурному діапазоні. Необхідно зазначити, що незрозумілою є природа донорного рівня (зони) у  $ZrCoSb$ . У напівпровідниках  $n$ - $ZrNiSn$ ,  $n$ - $TiNiSn$  та  $n$ - $HfNiSn$ , які також кристалізуються у структурному типі  $MgAgAs$ , «априорне легування донорами» пов'язане із наявністю у кристалі структурних дефектів донорної природи, які виникають у результаті часткового зайняття атомами Ni (до 1 %) кристалографічної позиції 4a атомів, наприклад, Zr [5].

У випадку зразка  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$  поведінка температурної залежності питомого електроопору радикальним чином є іншою, ніж у  $ZrCoSb$ , і нагадує таку для сильно легованого та компенсованого напівпровідника електронного типу провідності. Так, у температурному діапазоні  $T = 80 - 335$  К значення питомого електроопору зростають при збільшенні температури, вказуючи, що провідність напівпровідника носить металічний характер, а ріст електроопору зумовлений механізмами розсіювання. Результати розрахунків електронної структури  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$  прогнозували, що при такому складі  $E_F$  буде фіксований домішковою акцепторною зоною, яка зіллється з валентною зоною напівпровідника. Тому поява металічної провідності з точки зору фізики процесу є зрозумілою і прогнозованою. Не прогнозованим є електронний тип провідності напівпровідника.

Проявом того, що напівпровідник є сильно компенсованим (одночасно містить значну кількість іонізованих акцепторів та донорів) є наявність максимуму на залежності зміни питомого електроопору при  $T \approx 335$  К, після чого значення електроопору починають зменшуватися, що викликано активацією носіїв з домішкових зон у зони неперервних енергій. Максимум на залежності питомого електроопору є результатом кількох конкуруючих механізмів провідності напівпровідника, зокрема, металічного типу, коли концентрація електронів у зоні провідності практично не змінюється у силу виснаження донорного рівня, який існує у сполуці  $ZrCoSb$ , а значення електроопору зростають у силу дії механізмів розсіювання, та активаційного, коли температура є достатньою для закиду електронів у зону провідності. Не дивлячись на те, що у напівпровіднику  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$ , як показують розрахунки, з'явилася домішкова акцепторна зона, що злилася із валентною зоною, тим не менше при  $T > 335$  К значення питомого електроопору зменшуються і коефіцієнт термо-ерс залишається від'ємним, що вказує на наявність іонізованих донорів невідомого походження, концентрація яких при  $T > 335$  К перевищує таку для акцепторів. Саме тому сумарне значення коефіцієнта термо-ерс для  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$  є від'ємним.

Ще одним доказом того, що у  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$  одночасно з'являються акцепторна та донорна зони, є характер зміни значень енергій активації  $E_1^a$  та  $E_3^a$ , обчислених, відповідно, з високо- та низькотемпературних ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  (рис. 2,б). У роботі [6] показано, що у сильнолегованому та компенсованому напівпровіднику значення енергій активації  $E_1^a$  та  $E_3^a$  пропорційні, відповідно, амплітуді модуляції великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та потенціальній ямі дрібномасштабної

флуктуації: Чим вищою є ступінь компенсації напівпровідника, тим більшою є амплітуда модуляції [7]. Так, у випадку  $ZrCoSb$  усереднене значення амплітуди великомасштабної флуктуації становить  $\epsilon_1^\alpha = 18,9$  меВ, а у випадку  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$  –  $\epsilon_1^\alpha = 41,3$  меВ. Даний результат засвідчує вищу ступінь компенсації  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$  у порівнянні з  $ZrCoSb$ , що вказує на наявність у напівпровіднику одночасно значного числа донорів невідомої природи та акцепторів, які з'явилися у результаті зайняття атомами Co позицій атомів Zr.

Однак, виникає запитання, а якою є природа донорів, що їх породжує? Оскільки зразки не зазнавали неконтрольованих змін, то відповідь на запитання стосовно природи донорів у  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  лежить у площині отримання нових даних про особливості просторового розташування атомів у напівпровіднику, які неможливо отримати рентгенівськими методами дослідження. Саме цю проблему ми будемо вирішувати нижче.

### III. Уточнення кристалічної та електронної структур $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$

Оскільки нам до кінця не зрозумілий механізм

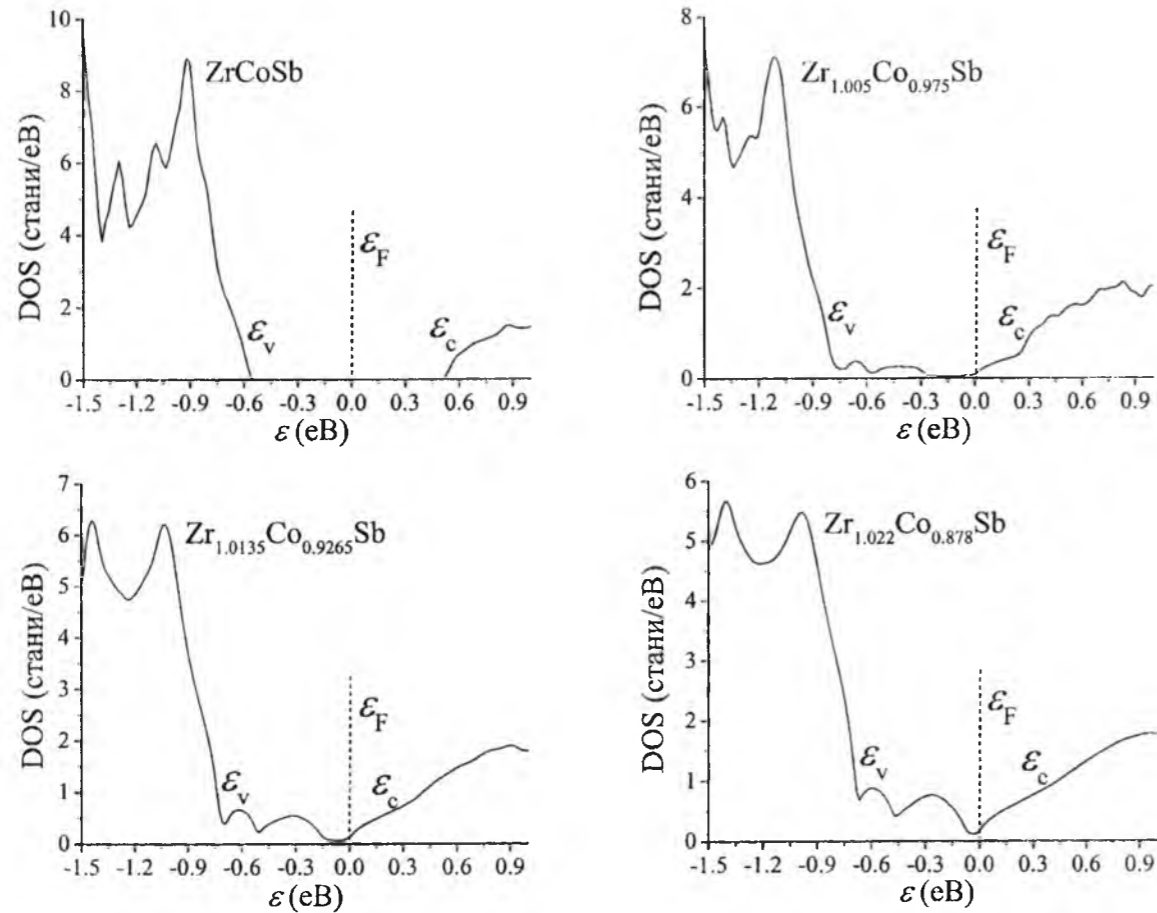


Рис. 3. Уточнений розрахунок розподілу електронної густини DOS  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  з урахуванням зайнятості атомами Zr позиції 4c атомів Co та появи вакансій у позиції 4c

утворення структурних дефектів у  $Zr_{1-x}Co_{1-x}Sb$ , вирішимо зворотну задачу. Відомо, що для розрахунку електронної структури кристалічної речовини необхідно знати розташування атомів (а також можливих вакансій) в її 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 [5].

Використовуючи прив'язку до числових значень енергії активації  $\epsilon_1^p$  з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності  $Zr_{1-x}Co_{1-x}Sb$  шукали ступінь компенсації напівпровідника, яка забезпечить розташування рівня Фермі у відповідності до результатів експериментальних досліджень. Розрахунки DOS проведені для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості кристалічної позиції власними або чужими атомами, а також вакансій у різних кристалічних позиціях. Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів,

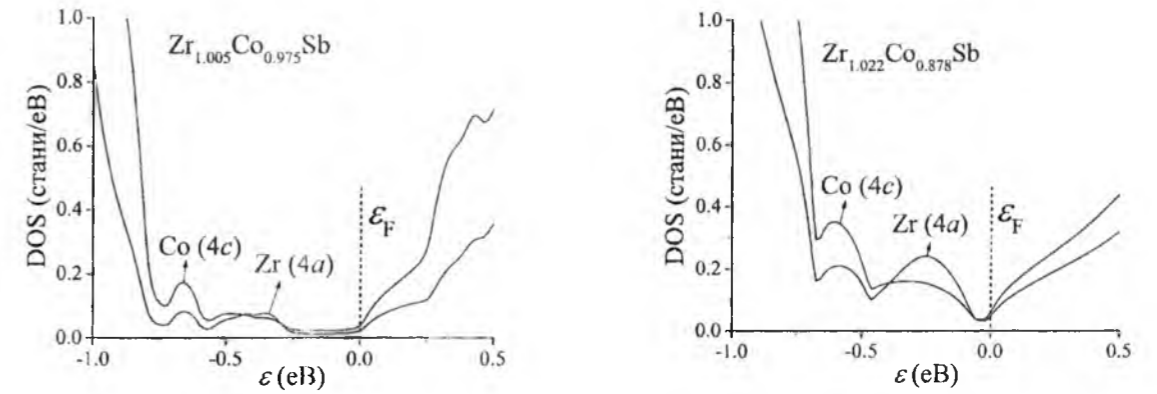


Рис. 4. Вклад атомів Co та Zr у сумарний розподіл електронної густини DOS  $Zr_{1-x}Co_{1-x}Sb$  з урахуванням зайнятості атомами Zr позиції 4c атомів Co та появи вакансій у позиції 4c

який передбачає одночасне заміщення у кристаліграфічній позиції 4c атомів Co атомами Zr та появи вакансій також у позиції 4c.

На рис. 3 наведено результати розрахунку розподілу електронної густини для чотирьох складів напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1-x}Co_{1-x}Sb$ . Результати розрахунку для  $ZrCoSb$  співпадають з такими, отриманими у [1]. Так, поява атомів Zr у кристаліграфічній позиції 4c атомів Co прогнозовано генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи. Утворення вакансій у цій же кристаліграфічній позиції 4c є джерелом дефектів донорної природи. Річ у тім, що атоми Co дають суттєвий внесок у формування валентної зони напівпровідника. Зменшення числа атомів Co у сполуці (поява вакансій у позиції 4c) еквівалентне генеруванню донорів у кристалі.

При найбільшій концентрації Co ( $Zr_{1,005}Co_{0,975}Sb$ ) склад фази знаходиться найближче до еківатомного складу  $ZrCoSb$ , однак позиція Co (4c) заповнена на 97,5 % Co, 0,5 % Zr, а решта 2,0 % – вакансії. По мірі віддалення від еківатомного складу, концентрація атомів Co зменшується, а вміст Zr та вакансій – зростає. Так, проміжний склад фази ( $Zr_{1,0135}Co_{0,9265}Sb$ ) містить у позиції 4c 92,65 % Co, 1,35 % Zr та 6 % вакансій. Прослідковується лінійна залежність між вмістом атомів Zr у позиції Co та кількістю вакансій у цій самій позиції. Відхилення від цієї залежності спричинить дрейф рівня Фермі у глибину зони провідності, якщо вміст вакансій зростатиме набагато швидше за концентрацію атомів Zr у позиції 4c, чи у глибину валентної зони (на домішкові рівні у забороненій зоні), якщо навпаки.

З рис. 3 видно, що одночасне збільшення числа атомів Zr у позиції 4c та концентрації вакансій у цій же позиції призводить до практично незмінного розташування рівня Фермі на краю зони провідності та появи домішкових рівнів (зон) у забороненій зоні напівпровідника. Таке розташування рівня Фермі забезпечить електронний тип провідності напівпровідника (як в експерименті). Окрім того,

збільшення концентрації атомів Zr у позиції 4c та концентрації вакансій у цій же позиції супроводжується зменшенням ефективної ширини забороненої зони  $\epsilon_g$   $Zr_{1-x}Co_{1-x}Sb$  (рис. 1, б, крива 2).

Те, що генеровані у кристалі домішкові рівні (зони) пов'язані зі зміною заповнення кристаліграфічної позиції 4c, демонструють результати, наведені на рис. 4.

Таким чином, результатом комплексного дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик  $Zr_{1-x}Co_{1-x}Sb$  є встановлення механізму генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, що приводить до зміни ширини забороненої зони та ступеню компенсації напівпровідника, суть якого в одночасному зайнятті атомами Zr позиції 4c атомів Co та появи вакансій у цій же позиції.

Робота виконана у рамках гранту МОН України, № 0112U001279.

**Ромака В.В.** - к.х.н., докторант кафедри прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів;

**Rogl Peter** - доктор фізики, професор, директор Інституту фізичної хімії Віденського університету;

**Стадник Ю.В.** - к.х.н., провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;

**Ромака Л.П.** - к.х.н., провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;

**Корж Р.О.** - к.т.н., доцент, керуючий справами Національного університету "Львівська політехніка";

**Крайовський В.Я.** - проректор Національного університету "Львівська політехніка";

**Лях О.І.** - заступник директора-головний інженер АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І. Лаха;

**Горинь А.М.** - к.х.н., старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії.

[1] V.V. Romaka, L. Romaka, P. Rogl, Yu. Stadnyk, N. Melnychenko, R. Korzh, Z. Duriagina, A. Horyn, J. Alloys Compd. 585, 448 (2014).



- [2] R. Marazza, R. Ferro, G. Rambaldi, J. Less-Common Met. 39, 341 (1975).  
 [3] G. Melnyk, E. Bauer, P. Rogl, R. Skolozdra, E. Seidl, J. Alloys Compd. 296, 235 (2000).  
 [4] M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, Phys. Rev. B. 52, 188 (1995).  
 [5] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники; властивості та застосування (Львів, Львівська політехніка, 2011).  
 [6] 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).  
 [7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников (Москва, Наука, 1979).

V.V. Romaka<sup>1</sup>, P. Rogl<sup>2</sup>, L.P. Romaka<sup>3</sup>, R.O. Korzh<sup>1</sup>,  
 Yu.V. Stadnyk<sup>3</sup>, V.Ya. Krayovskyy<sup>1</sup>, A.M. Goryn<sup>3</sup>, O.I. Lakh<sup>4</sup>

### Structure, Energy State and Electrokinetic Characteristics of $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ Solid Solution

<sup>1</sup>National University "Lvivska Politechnika", Bandera str., 12, Lviv, 79013, Ukraine;  
<sup>2</sup>Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Währingerstrasse, 42, Wien, A-1090, Austria;  
<sup>3</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 6, Lviv, 79005, Ukraine;  
<sup>4</sup>V.I. Lakh NVO "Termoprylad", Naukova Str., 3, Lviv, 79060, Ukraine.

The features of the crystal and electronic structures, electrokinetic and energy state characteristics of  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  semiconductor solid solution in the temperature range  $T = 80 \div 400$  K were investigated. The mechanism of simultaneous generation of structural defects with the donor and acceptor nature was established. This process leads to a change in the band gap and the compensation degree of the semiconductor and influences its properties.

**Keywords:** semiconductor, conduction, electronic structures.

УДК 546.48'24:544.022.384.2

ISSN 1729-4428

### У.М. Писклинець<sup>1</sup>, П.М. Фочук<sup>2</sup>, І.В. Горічок<sup>3</sup>, В.В. Прокопів<sup>3</sup>, О.Л. Соколов<sup>3</sup> Вплив легування і двотемпературного відпалу на дефектну підсистему CdTe:Br

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний медичний університет  
 вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [pysklynets@vnu.if.ua](mailto:pysklynets@vnu.if.ua)  
<sup>2</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
 вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна  
<sup>3</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
 вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна

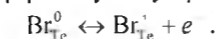
Досліджено і проаналізовано вплив домішки та умов відпалу на електричні властивості легованих бромом монокристалів кадмій телуриду, вивчених методом Бріджмена та віднаєних в атмосфері кадмію при температурах  $T = 800-1100$  К та тисках пари металу  $P_{Cd} = 10^3-10^5$  Па. Запропоновано квазіхімічні реакції утворення точкових дефектів у легованому матеріалі та розраховано залежності концентрації вільних носіїв заряду і переважаючих точкових дефектів від технологічних параметрів двотемпературного відпалу. Встановлено тип домінуючих точкових дефектів, що визначають електричні властивості матеріалу. Визначено константу рівноваги утворення комплексів домішkových дефектів заміщення з власними точковими дефектами  $(V_{Cd}^{2-}Br_{Te}^{+})^{-}$ .

**Ключові слова:** кадмій телурид, легування, точкові дефекти, квазіхімічні реакції, дефектоутворення.

Стаття постуила до редакції 15.04.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

Кадмій телурид, завдяки особливому комплексу фізико-хімічних властивостей, посідає значне місце серед сполук  $A^{IV}B^{VI}$  і є базовим матеріалом для створення оптоелектронних приладових структур, що функціонують у широкому діапазоні оптичного спектру [1]. Поряд з дослідженням нелегованого CdTe, активно здійснюється також вивчення впливу різних домішок на властивості кристалів, зокрема елементів VII групи Періодичної таблиці. Так, зокрема атоми Br, маючи на зовнішньому рівні 7 електронів ( $4s^24p^5$ ), заміщують атоми телуру ( $5s^25p^4$ ) у ґратці CdTe і поведуть себе як донори, віддаючи зайвий електрон із 4p-рівня у зону провідності:



Йонізація домішkových атомів зумовлює виникнення процесів самокомпенсації. Атоми домішки та компенсуючі їх електричну дію точкові дефекти можуть утворювати комплекси, що зумовлено зменшенням вільної енергії такої системи. Основними комплексами у кристалах CdTe:Br вважаються акцепторний  $(V_{Cd}^{2-}Br_{Te}^{+})^{-}$  та нейтральний  $(V_{Cd}^{2-}2Br_{Te}^{+})^0$  [2, 3]. Крім того висловлюються припущення про можливість існування і не

вакансійних комплексів, якими за аналогією до CdTe:Cl [4-6] є  $(Br_{Te}^{-}Br_{Te}^{+})^0$  чи DX<sup>-</sup>центри  $(V_{Cd}Br_{Te}Cd_1)$ . Проте достовірні дані щодо їх існування у великих кількостях відсутні.

На даний час використовують три основні підходи розрахунку параметрів точкових дефектів матеріалу. Один із них полягає у розв'язку квантово-механічної задачі, об'єктом розгляду якої є ґратка з точковим дефектом [7, 8]. Розраховують енергетичні характеристики, які визначають утворення цього дефекту, зокрема ентальпію утворення. Точні обчислення вдається провести тільки для найпростіших молекул, а для складних систем необхідно проводити додаткові спрощення, вибір яких суттєво впливає на кінцевий результат розрахунку. Два інших підходи базуються на використанні феноменологічних параметрів, які визначаються шляхом зіставлення теоретичних виразів з експериментом [9, 10]. Перший з них ґрунтується на мінімізації вільної енергії дефектного кристала [9], а другий – на застосуванні закону діючих мас до квазіхімічних реакцій дефектоутворення у твердому тілі [10]. При цьому використовують переважно емпірично визначені константи рівноваги  $K_0$  та ентальпії утворення дефектів H.

Метою цієї роботи є проведення на основі квазіхімічного підходу комп'ютерного моделювання дефектної підсистеми кристалів CdTe:Br при їх високотемпературному відпалі у парі кадмію.

### I. Методика експерименту

Монокристали для досліджень отримували методом Бріджмена. Синтез кадмій телуриду проводили у кварцових ампулах шляхом сплавлення елементів кадмію (КД-0000) та телуру (ТВ-4), додатково очищених методом зонної плавки. Концентрація фонових домішок у вихідних компонентах не перевищувала 10<sup>-5</sup> ваг.%. Після витримки розплаву при 1393 К протягом 24 годин здійснювали направлену кристалізацію з швидкістю 3 мм/год. Легування здійснювали в процесі вирощування, шляхом додавання CdBr<sub>2</sub> у вихідну шихту. Концентрація бром у розплав була Br<sub>tot</sub> = 2·10<sup>18</sup> ат/см<sup>3</sup>.

Вирощені монокристали за допомогою струнної різки різали на шайби товщиною 3 мм, з яких виготовляли прямокутної форми зразки. Високотемпературні вимірювання ефекту Холла проводили в умовах двотемпературного відпалу на зразках, розміщених у вакуумованій ампулі в двозонній печі, де одна зона забезпечувала температуру зразка, а друга – температуру і відповідно тиск пари Cd.

### II. Квазіхімічна модель дефектної підсистеми кристалів CdTe:Br

Високотемпературний рівноважний стан власних і домішкових атомних дефектів кристалів CdTe:Br при їх термічному відпалі у парі кадмію можна описати системою квазіхімічних рівнянь (індекс V – пара; Cd<sub>Cd</sub> – атоми кадмію у вузлі; Cd<sub>i</sub>, Te<sub>i</sub> – міжвузлові атоми кадмію і телуру відповідно; V<sub>Cd</sub>, V<sub>Te</sub> – вакансії в обох підгратках; e<sup>-</sup> – електрони; h<sup>+</sup> – дірки; -, + – знаки заряду):

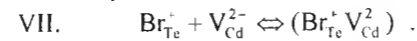
- I.  $0 \leftrightarrow e^- + h^+$ ,  
 $K_i = pr$ .
- II.  $Cd^V \leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$ ,  
 $K_{Te,V}^+ = [V_{Te}^{2+}] P_{Cd}^{-1} n^2$ .
- III.  $Cd^V \leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$ ,  
 $K_{Cd,i}^+ = [Cd_i^{2+}] n^2 P_{Cd}^{-1}$ .
- IV.  $Cd_{Cd}^0 + 2e^- \leftrightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd^V$ ,  
 $K_{Cd}^- = [V_{Cd}^{2-}] P_{Cd} n^{-2}$ .
- V.  $Cd_{Cd}^0 + e^- \leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd^V$ ,  
 $K_{Cd}^- = [V_{Cd}^-] P_{Cd} n^{-1}$ .
- VI.  $CdTe + e^- \leftrightarrow Te_i^- + Cd^V$ ,  
 $K_{Te,i}^- = [Te_i^-] P_{Cd} n^{-1}$ .

У вибраній моделі реакція I описує збудження власної провідності, реакція II – рівновагу “пара кадмію – вакансії телуру”; реакції III і VI – рівновагу “пара кадмію – міжвузлові атоми кадмію і телуру”; реакції IV-V – рівновагу “пара кадмію – вакансії кадмію”. Чисельні значення констант рівноваги наведені у таблиці.

Таблиця  
Константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe,  $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$  [11]

Константи рівноваги	$K_0$ , (см <sup>-3</sup> , Па)	$\Delta H$ , eV
$K_i$	$3 \cdot 10^{40}$	1,60
$K_{Cd}^-$	$8 \cdot 10^{10}$	2,08
$K_{Cd,i}^+$	$2 \cdot 10^{-10}$	1,28
$K_{Cd,i}^+$	$7 \cdot 10^{58}$	2,50
$K_{Te,V}^+$	$3 \cdot 10^{52}$	1,30
$K_{Te,i}^-$	$4 \cdot 10^8$	1,19

Власні точкові дефекти, взаємодіючи з домішками за певних умов можуть утворювати різного типу електрично активні і неактивні комплекси (асоціати). Утворення акцепторного комплексу типу (V<sub>Cd</sub><sup>2-</sup>Br<sub>Te</sub><sup>+</sup>)<sup>-</sup> можна описати квазіхімічною реакцією:



Константа рівноваги реакції:

$$K = \frac{[(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-]}{[Br_{Te}^+] [V_{Cd}^{2-}]}$$

$$K = 1 \cdot 10^{22} \exp(1,15/kT)$$

За умов запропонованої дефектної підсистеми рівняння матеріального балансу та електронейтральності будуть мати вигляд:

$$[Br_{Te}^+] + [(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-] = Br_{tot} \quad (2)$$

$$n + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] + [(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-] = p + 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}] + [Br_{Te}^+]$$

Концентрації точкових дефектів можуть бути виражені як функції констант рівноваги квазіхімічних реакцій, парціального тиску пари кадмію, вмісту домішки бром та концентрації електронів:

$$[V_{Te}^{2+}] = K_{Te,V}^+ P_{Cd} / n^2;$$

$$[Cd_i^{2+}] = K_{Cd,i}^+ P_{Cd} / n^2;$$

$$[V_{Cd}^{2-}] = K_{Cd}^- n^2 / P_{Cd};$$

$$[V_{Cd}^-] = K_{Cd}^- n / P_{Cd}; \quad (3)$$

$$[Te_i^-] = K_{Te,i}^- n / P_{Cd};$$

$$[Br_{Te}^+] = Br_{tot} (1 - 1 / (P_{Cd} K^- (K_{Cd}^-)^{-1} n^{-2} + 1));$$

$$[(Br_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-] = Br_{tot} / (P_{Cd} K^- (K_{Cd}^-)^{-1} n^{-2} + 1).$$

Вирази для концентрації дефектів (3) з урахуванням умов матеріального балансу та електронейтральності (2) дають можливість записати рівняння для визначення концентрації електронів n у легованому бромом кадмій телуриді:

$$An^6 + Bn^5 + Cn^4 + Dn^3 - En^2 - Fn - G = 0, \quad (4)$$

де

$$A = 2(K_{Cd}^-)^2 K;$$

$$B = K_{Cd}^- K (K_{Cd}^- + K_{Te,i}^- + P_{Cd});$$

$$C = K_{Cd}^- P_{Cd} (K_{Br_{tot}} + 2);$$

$$D = P_{Cd} (K_{Cd}^- + K_{Te,i}^- - K_i K_{Cd}^- K + P_{Cd});$$

$$E = P_{Cd}^2 (2K_{Cd}^- K (K_{Te,V}^+ + K_{Cd}^-) + Br_{tot});$$

$$F = P_{Cd}^2 K_i;$$

$$G = 2P_{Cd}^3 (K_{Te,V}^+ + K_{Cd}^-).$$

### III. Результати дослідження та їх обговорення

Для легованих бромом кристалів кадмій телуриду характерними є вищі концентрації вільних носіїв заряду у порівнянні з нелегованим матеріалом (рис. 1). Особливістю одержаних залежностей є те, що концентрація електронів практично не залежить від температури двотемпературного відпалу T і, водночас, залежить від тиску пари кадмію P<sub>Cd</sub>. Оскільки нахили залежностей концентрації вільних носіїв заряду від температури відпалу є відмінними від таких ж величин для чистих кристалів, то це дозволяє припустити, що власні точкові дефекти не є домінуючими у легованому матеріалі. Відсутність залежності n(T) може бути зумовлена тим, що вся введена у кристал домішка розчинена і концентрація вільних носіїв заряду визначається йонізованими домішковими атомами, концентрація яких не змінюється зі зміною температури.

Для пояснення електричних властивостей CdTe:Br розглянуто дві моделі, в яких крім власних точкових дефектів V<sub>Cd</sub><sup>2-</sup>, V<sub>Cd</sub><sup>-</sup>, Te<sub>i</sub><sup>-</sup>, V<sub>Te</sub><sup>2+</sup>, Cd<sub>i</sub><sup>2+</sup> враховували, що вся введена домішка у досліджуваному діапазоні технологічних параметрів є повністю розчинною у вигляді однократно йонізованих дефектів Br<sub>Te</sub><sup>+</sup>, а її донорна дія може компенсуватися: 1) власними акцепторними точковими дефектами, зокрема Te<sub>i</sub><sup>-</sup>, V<sub>Cd</sub><sup>2-</sup>, V<sub>Cd</sub><sup>-</sup>; 2) комплексами домішкових дефектів заміщення з власними точковими дефектами (Br<sub>Te</sub><sup>+</sup>V<sub>Cd</sub><sup>2-</sup>)<sup>-</sup>.

На основі моделі дефектної підсистеми матеріалу без асоціативних центрів експериментальні ізотермічні та ізобаричні залежності концентрації вільних носіїв заряду не можуть бути задовільно пояснені компенсацією донорної дії домішки бром лише власними точковими дефектами (рис. 2).

У випадку ж моделі компенсації домішки бром комплексами домішкових дефектів заміщення з

власними точковими дефектами (Br<sub>Te</sub><sup>+</sup>V<sub>Cd</sub><sup>2-</sup>)<sup>-</sup> розраховані залежності концентрації вільних носіїв заряду від технологічних умов відпалу як кількісно, так і якісно узгоджуються з експериментальними даними (рис. 1, 2).

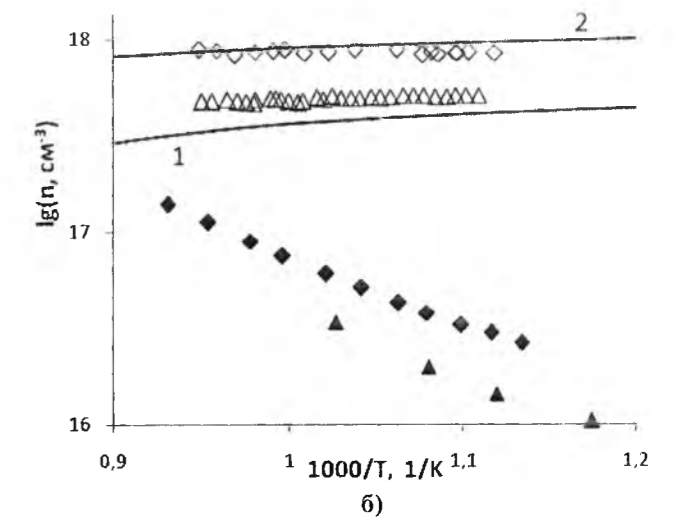
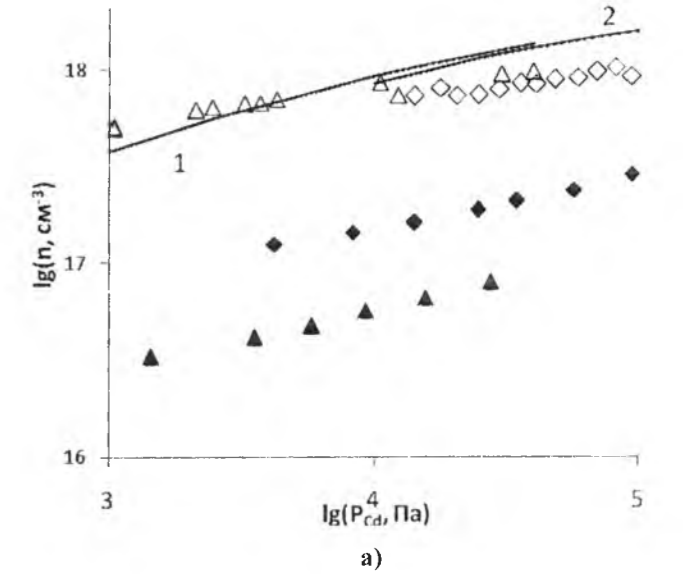
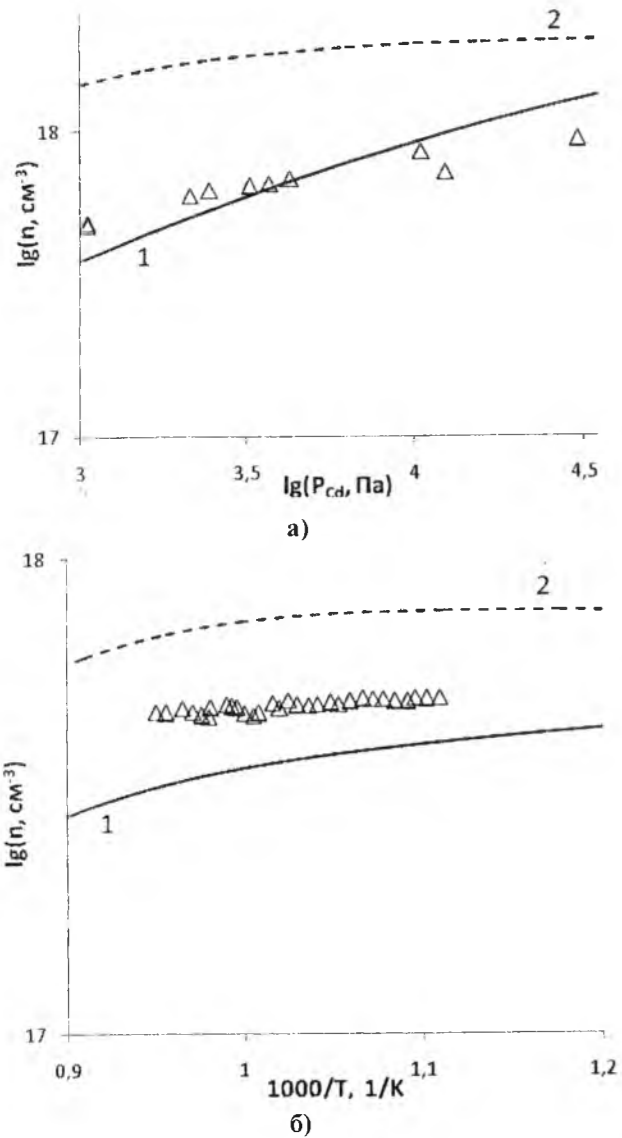


Рис. 1. Експериментальні (точки) та теоретично розраховані (лінії) ізотермічні (а; Δ, 1 – 970 К, ◇, 2 – 1070 К) та ізобаричні (б; Δ, 1 – 10<sup>3</sup> Па, ◇, 2 – 10<sup>4</sup> Па) залежності концентрації вільних носіїв заряду у нелегованих (закриті символи) та легованих бромом (відкриті символи) кристалах кадмій телуриду за умов двотемпературного відпалу у парі кадмію. Br<sub>tot</sub> = 2·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>.

Характер кривих концентрації вільних носіїв заряду пояснюється залежностями концентрацій точкових дефектів у матеріалі (рис. 3, 4). За досліджуваних діапазонів тисків пари кадмію P<sub>Cd</sub> = 10<sup>3</sup>-10<sup>5</sup> Па і температур двотемпературного відпалу T = 800-1100 К домінуючими дефектами в CdTe:Br є



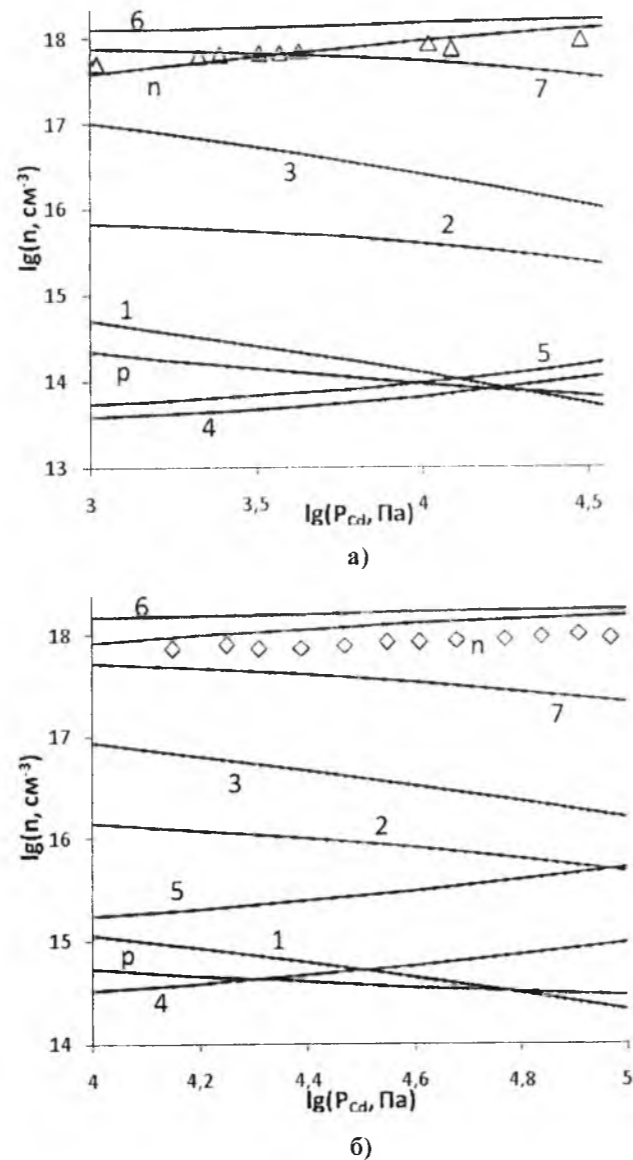
**Рис. 2.** Експериментальні ( $\Delta$ ) та теоретично розраховані (лінії) залежності концентрації електронів у кристалах CdTe:Br: а) від тиску пари кадмію за температури  $T = 973 \text{ K}$ ; б) від температури двотемпературного відпалу за тиску пари кадмію  $P_{\text{Cd}} = 10^3 \text{ Па}$ . 1 – модель компенсації комплексом  $(V_{\text{Cd}}^{2-} \text{Br}_{\text{Te}}^+)^-$  (суцільна лінія); 2 – модель компенсації власними точковими дефектами (пунктирна лінія).  $\text{Br}_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

однократно йонізовані атоми домішки бром у вузлі телуру  $\text{Br}_{\text{Te}}^+$  та акцепторні комплекси  $(\text{Br}_{\text{Te}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-$  (рис. 3, 4, криві 6, 7), а власні як донорні, так і акцепторні точкові дефекти практично не впливають на концентрацію електронів (рис. 3, 4, криві 1-5).

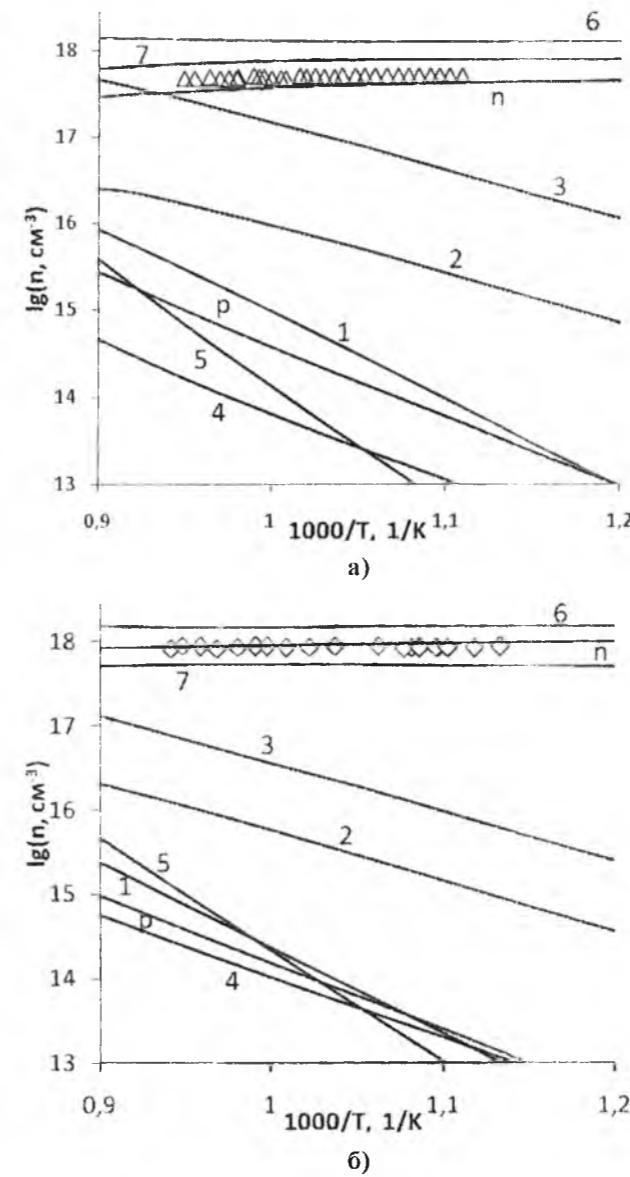
Зі збільшенням парціального тиску пари кадмію концентрація асоціативних центрів  $(\text{Br}_{\text{Te}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-$  зменшується, що призводить до практично лінійного зростання концентрації вільних носіїв заряду, яке задовільно узгоджується з експериментом (рис. 3). Зменшення концентрації акцепторних комплексів

домішкових дефектів заміщення з власними точковими дефектами  $(\text{Br}_{\text{Te}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-$  очевидно зумовлене тим, що при збільшенні тиску пари металу  $P_{\text{Cd}}$  вакансії кадмію  $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$  заповнюються атомами кадмію.

Зміна температури відпалу у діапазоні 800-1100 K при сталому тиску пари кадмію практично не змінює співвідношення між концентраціями  $\text{Br}_{\text{Te}}^+$  і  $(\text{Br}_{\text{Te}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-$ , що призводить до утримання концентрації електронів на одному рівні (рис. 4).



**Рис. 3.** Експериментальні (точки) та теоретично розраховані (лінії) ізотермічні залежності концентрації точкових дефектів і вільних носіїв заряду в CdTe:Br: а)  $\Delta - 970 \text{ K}$ ; б)  $\diamond - 1070 \text{ K}$ . 1 –  $[\text{V}_{\text{Cd}}^-]$ ; 2 –  $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$ ; 3 –  $[\text{Te}_i^-]$ ; 4 –  $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$ ; 5 –  $[\text{Cd}_i^{2+}]$ ; 6 –  $[\text{Br}_{\text{Te}}^+]$ ; 7 –  $[(\text{Br}_{\text{Te}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$ .  $\text{Br}_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .



**Рис. 4.** Експериментальні (точки) та теоретично розраховані (лінії) ізобаричні залежності концентрації точкових дефектів і вільних носіїв заряду в CdTe:Br: а)  $\Delta - 10^3 \text{ Па}$ ; б)  $\diamond - 10^4 \text{ Па}$ . 1 –  $[\text{V}_{\text{Cd}}^-]$ ; 2 –  $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$ ; 3 –  $[\text{Te}_i^-]$ ; 4 –  $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$ ; 5 –  $[\text{Cd}_i^{2+}]$ ; 6 –  $[\text{Br}_{\text{Te}}^+]$ ; 7 –  $[(\text{Br}_{\text{Te}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$ .  $\text{Br}_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

У квазіхімічній моделі дефектної підсистеми кристалів CdTe:Br константу рівноваги і ентальпію квазіхімічної реакції, що описує утворення акцепторних комплексів домішкових дефектів заміщення з власними точковими дефектами

$(\text{Br}_{\text{Te}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-$  приймали рівною:

$$K = 1 \cdot 10^{-22} \exp(1,15 / kT).$$

Варто зазначити, що одержана при розрахунку концентрація розчинених атомів бромом практично відповідає концентрації введеної домішки  $\text{Br}_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  під час синтезу, що є додатковим підтвердженням адекватності моделі дефектної підсистеми.

## Висновки

1. Запропоновано модель квазіхімічних реакцій дефектоутворення для аналізу дефектної підсистеми CdTe:Br при високотемпературному відпалі у парі кадмію.
2. Показано, що легуюча дія домішки бром у кристалах CdTe пов'язана із дефектами заміщення  $\text{Br}_{\text{Te}}^+$  та їх комплексами з власними точковими дефектами  $(\text{Br}_{\text{Te}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-$ , які є домінуючими у всьому досліджуваному діапазоні технологічних параметрів відпалу та визначають концентрацію вільних носіїв заряду у матеріалі.
3. Розраховано ізотермічні та ізобаричні залежності концентрації вільних носіїв заряду та власних і домішкових точкових дефектів у легованих бромом кристалах кадмію телуриду за умов двотемпературного відпалу у парі кадмію.
4. Визначено константу рівноваги утворення комплексів домішкових дефектів заміщення з власними точковими дефектами  $(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} \text{Br}_{\text{Te}}^+)^-$ .

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

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185)

**Писклинець У.М.** – к.х.н., доцент кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики;  
**Фочук П.М.** – д.х.н., професор, завідувач кафедри неорганічної хімії;  
**Горічок І.В.** – к.х.н., старший науковий співробітник;  
**Прокопів В.В.** – к.ф.-м.н., професор кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Соколов О.Л.** – науковий співробітник.

[1] D.V. Korbutyak, S.V. Melnichuk, Ye. V. Korbut, M.M. Borisyuk. Telurid kadmiyu: domyshkovo-defektny stani ta detektorny vlastivosty (Yvan Fedorov. Kyiv. 2000).  
 [2] K. Mochizuki, Journal of Crystal Growth, 214/215, 9 (2000).  
 [3] H. Kauppinen, L. Barouxz, K. Saarinen [a. oth.], J. Phys.: Condens. Matter., 9, 5495 (1997).  
 [4] T.A. Kuhn, W. Ossau, A. Waag [a. oth.], J. Crystal Growth, 117, 660 (1992).  
 [5] R. Legros, Y. Marfaing R. Triboulet, J. Phys. Chem. Solids, 39, 179 (1978).  
 [6] S. Lany, H. Wolf, T. Wichert, Phys. Rev. Letters, 92(22), 2255041 (2004).  
 [7] N.V. Ganina, V.A. Schmuturov, V.I. Fistul, Fizika i himija tverdogo tila, 5(3), 430 (2004).

- [8] N.V. Ganina, V.A. Schmugurov, V.I. Fistul, Fizika i himiya tverdogo tila, 6(1), 94 (2004).  
 [9] V.I. Kajdanov, S.A. Nemov, Yu. I. Ravich, Fizika i tehnika poluprovodnikov, 2(3), 369 (1994).  
 [10] F. Kreger. Himiya nesovershennyh crystallov (Mir, Moskva, 1972).  
 [11] P. Fochuk, R. Grill, O. Panchuk, J. of Electronic Materials, 35(6), 1354 (2006).

УДК 669. 621

ISSN 1729-4428

U.M. Pysklynets<sup>1</sup>, P.M. Fochuk<sup>2</sup>, I.V. Gorichok<sup>3</sup>, V.V. Prokopiv<sup>3</sup>, O.L. Sokolov<sup>3</sup>

## Influence of Doping and Two-temperature Annealing on CdTe:Br Defective Subsystem

<sup>1</sup>Ivano-Frankivsk national medical university, Halytska str., 2, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [pysklynets@pu.if.ua](mailto:pysklynets@pu.if.ua)<sup>2</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsy National University, Kotsubynskyi str. 2, Chernivtsy, 58012 Ukraine<sup>3</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The influence of impurities and annealing conditions on the electrical properties of single cadmium telluride crystals with bromine doping grown by Bridgman method and annealed in cadmium atmosphere at temperatures  $T = 800-1100$  K and pressures of metal vapor  $P_{Cd} = 10^3-10^5$  Pa have been investigated and analyzed. Quasi-chemical reactions of point defects in doped material have been proposed and concentration of free charge carriers and the prevailing point defects on the technological parameters of two-temperature annealing have been calculated. It was established the dominant type of point defects, which determined the electrical properties of the material. The equilibrium constant of complex formation of impurity defects substitution of intrinsic point defects have been determined.

**Keywords:** cadmium telluride, alloying, point defects, quasichemical defect formation reactions.

П.М. Присяжнюк

## Розрахунок фазової рівноваги у системі NbC-марганцева сталь для розробки карбідосталей

Івано-Франківський національний університет нафти і газу,  
 м. Івано-Франківськ, Україна, вул. Карпатська 15, 76019, [pavlo1752010@mail.ru](mailto:pavlo1752010@mail.ru)

Карбід ніобію характеризується високою мікротвердістю, що створює передумови для його застосування як керамічної фази безвольфрамових керметів – карбідосталей. У даній роботі проводився розрахунок фазової рівноваги у системі NbC (60 % об.) – марганцева сталь методом обчислювальної термодинаміки з використанням підграткової моделі. У результаті розрахунків було отримано політермічне січення та ізотерми рівноважної розчинності. Показано, що підвищення вмісту марганцю у системі (сталі) сприяє розчинності ніобію в аустеніті, а також марганцю та заліза у карбідній фазі. Розраховані критичні точки політермічного січення можуть бути використані для вибору режимів термообробки карбідосталей зі зв'язкою з марганцевою сталлю.

**Ключові слова:** обчислювальна термодинаміка, марганцева сталь, карбід ніобію, карбідосталь, рівноважна розчинність.

Стаття поступила до редакції 12.03.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

Однією із важливих передумов для вибору компонентів карбідосталей є забезпечення прогнозованого фазового складу та елементного складу фаз у широкому температурно-концентраційному діапазоні. Це дозволяє раціонально проводити вибір компонентів карбідосталей, а також температурні режими їх отримання та термообробки. Для вирішення вказаних задач у матеріалознавстві в даний час широко застосовуються методи обчислювальної термодинаміки. При цьому фази у багатокомпонентних системах виражаються за допомогою моделей, які містять емпіричні параметри, що дає можливість побудови ліній

фазової рівноваги систем без проведення трудомістких термофізичних та термохімічних досліджень. Вказана методика відома під назвою CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams- розрахунок фазових діаграм) та застосовується для розрахунку термодинамічних функцій фаз системи за допомогою спеціального програмного забезпечення та баз дослідних даних [1].

### 1. Вибір термодинамічної моделі

Розрахунок фазової рівноваги системи NbC-марганцева сталь проводився з використанням рівняння вільної енергії фази чотирикомпонентної системи, згідно якого вона становить:

$$G_{ABCD}^f = (X_A G_A^0 + X_B G_B^0 + X_C G_C^0 + X_D G_D^0) + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_C \ln X_C + X_D \ln X_D) + G_{ABCD}^{надл} + G_{ABCD}^{маг} \quad (1)$$

де  $A, B, C$  та  $D$  – компоненти;  $X_A, X_B, X_C, X_D$  – мольні частки аг. %,  $G_A^0, G_B^0, G_C^0, G_D^0$  – вільні енергії чистих компонентів Дж/моль;  $R$  – універсальна газова стала.

Дж/моль К;  $T$  – температура;  $G_{ABCD}^{надл}$  – надлишкова вільна енергія, Дж/моль;  $G_{ABCD}^{маг}$  – магнітна складова вільної енергії, Дж/моль;



Для розрахунку величини  $G_{ABCD}^{надл}$  системи використовувались поліноми Редліха – Кістера

запропоновані у роботі [2] [Ухибка! Источник ссылки не найден.] :

$$G_{ABCD}^{надл} = \sum_{i=1}^{c-3} \sum_{j>i}^{c-2} \sum_{k>j}^{c-1} \sum_{h>j}^c x_i x_j x_k x_h \times \left\{ L_{ijk}^0 (x_i + \delta_{ijk}) + L_{ijk}^1 (x_i + \delta_{ijk}) + L_{ijk}^2 (x_i + \delta_{ijk}) + L_{ijk}^3 (x_i + \delta_{ijk}) \right\}, \quad (2)$$

де  $\delta_{ijk} = (1 - x_i - x_j - x_k)$ ;  $L_{ij}^m, L_{ijk}^m$  – параметри ітерації.

Параметри ітерації залежно від температури виражаються функцією:

$$L_{ij}^m, L_{ijk}^m = a + b \cdot T + c \cdot \ln T + d \cdot T^2 + e \cdot T^3 + f \cdot T^{-1} + g \cdot T^7 + k \cdot T^{-9}, \quad (3)$$

де a, b, c, d, e, f, g, k – емпіричні коефіцієнти.

Тверді фази: розчини на основі металів та карбідні фази описувались як фази впровадження згідно двох-підґраткової моделі Хіллера-Стаффонсона оптимізованої у роботі [3]. Згідно вказаної моделі кристалічна ґратка твердого розчину розглядалась як така, що складається із двох підґраток одна із яких заповнена атомами металів, а інша атомами вуглецю та вакансіями. Для магнітних фаз вклад в енергію Гіббса магнітного впорядкування  $G_{ABCD}^{маг}$  визначався за методикою наведеною у роботі [4]. Для розрахунку за формулами (1-3) використовувались експериментальні дані отримані на основі термохімічних та термофізичних досліджень наведені базі даних OTCFE v.0 комп'ютерної програми ThermoCalc 2, у роботах [5, 6] та на сайті Європейського наукового консорціуму термодинамічних даних (SGTE).

## II. Результати та їх обговорення

Для перевірки адекватності вибраної моделі для опису реальних умов розрахована рівноважна розчинність Nb та C в аустеніті із різним вмістом марганцю порівнювалась із експериментальними даними наведеними у роботі [7] [Ухибка! Источник ссылки не найден.] (рис. 1).

Результати порівняння розрахованих ліній рівноважної розчинності із експериментальними точками показують, що відповідно до вибраної моделі, розчинність Nb та C в марганцевому аустеніті описується з достатньо високою точністю. Це дозволяє розширити температурний та концентраційний діапазони розрахунку для умов що відповідають карбідосталям. Для системи що відповідає карбідосталям з вмістом 60 об. % NbC (решта марганцева сталь з вмістом C ~ 1 мас. %

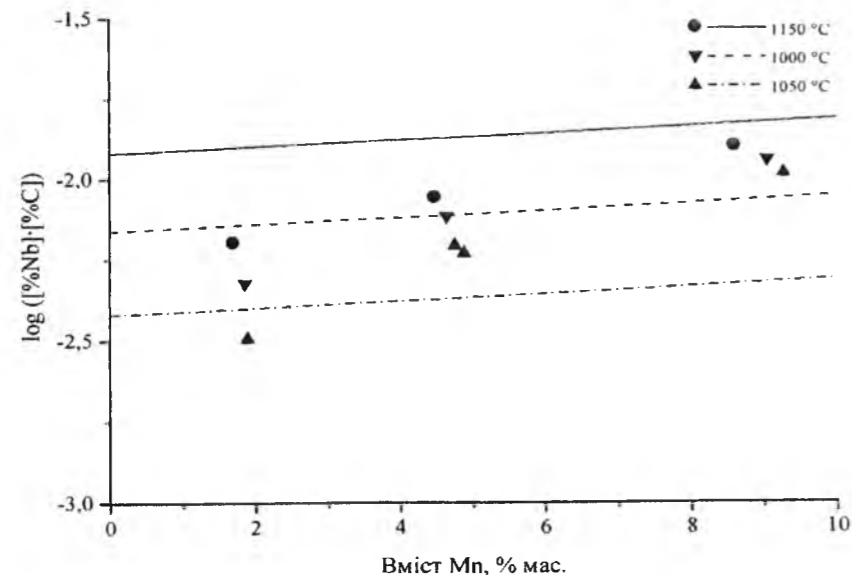


Рис. 1. Залежність розчинності NbC в аустеніті від вмісту марганцю (результати розрахунку показано лініями; (●), (▲) та (▼) дані роботи [7]).

елементний склад приймався: мас. %: Nb - 53,2; C - 7,2; Fe + Mn - 39,6. Результати розрахунків показують, що збільшення кількості Mn у системі (сталі) в двофазовій області A (аустеніті) + NbC політермічного січення (рис. 2, a) призводить до одночасного збільшення розчинності Nb в аустеніті та сумарної кількості Fe та Mn у NbC ця тенденція нелінійно посилюється при підвищенні температури (рис. 2, б). При цьому сумарна кількість Fe та Mn розчиненого в карбіді перевищує практично на порядок рівноважну кількість Nb в аустеніті.

Для експериментальної оцінки впливу марганцю

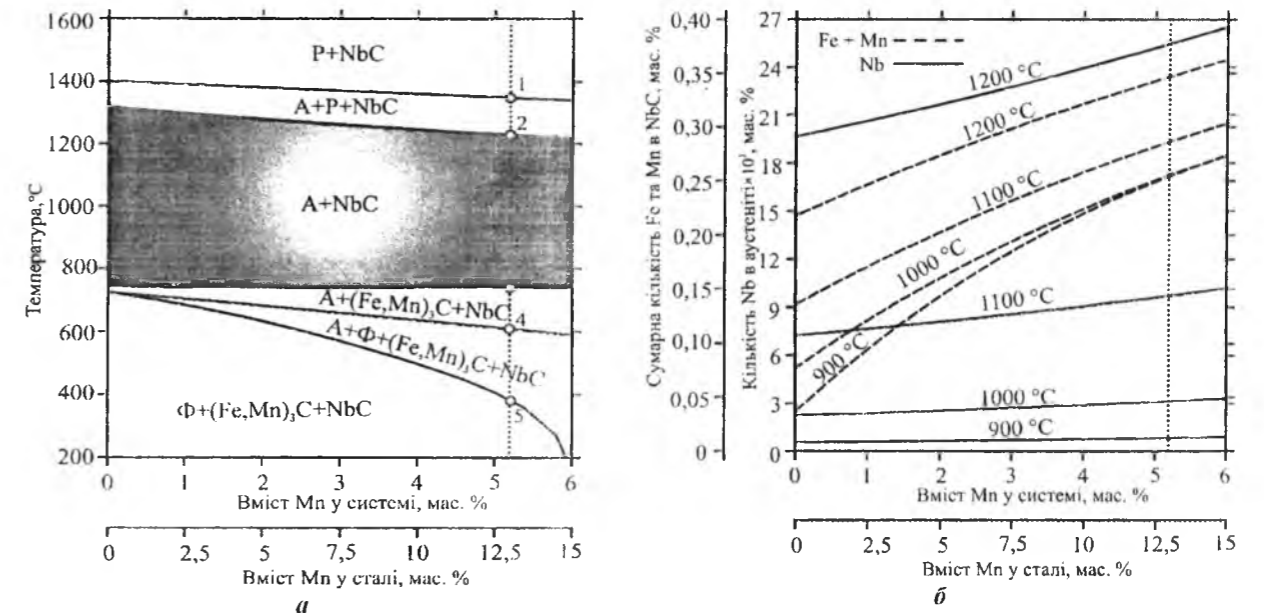


Рис. 2. Розрахунок фазової рівноваги у системі 60 мас. % NbC (решта марганцева сталь з 1 мас. % C): a - політермічне січення; б - ізотерми рівноважної кількості елементів у фазах у двофазовій області A + NbC.

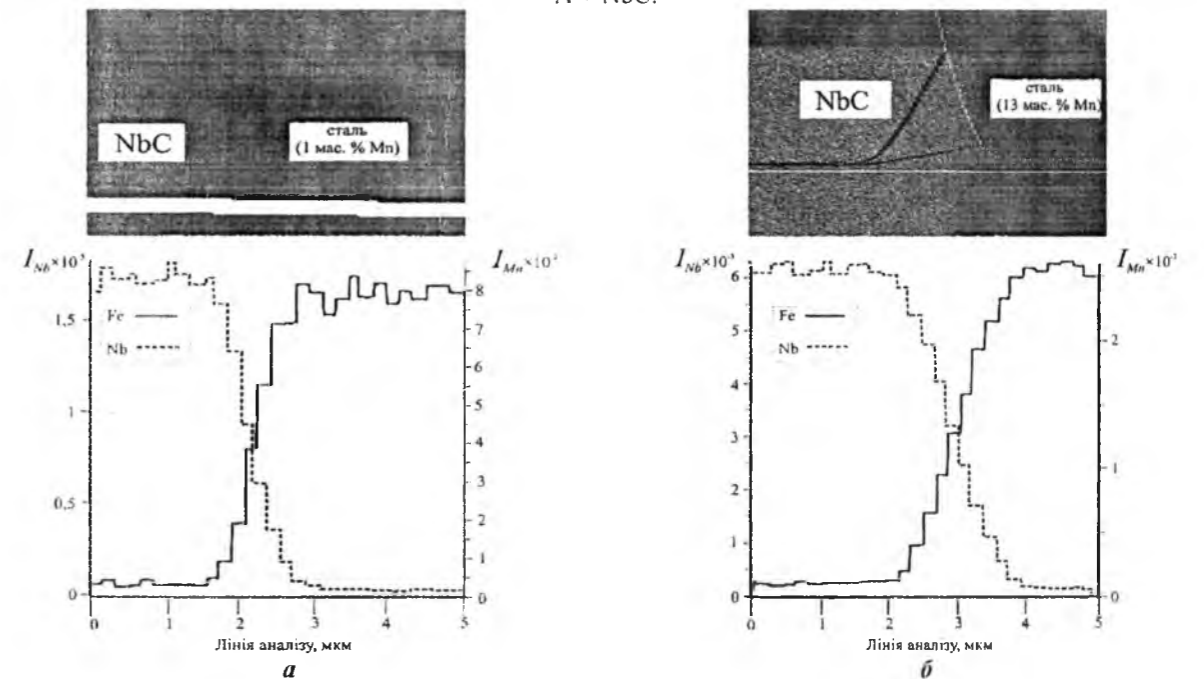


Рис. 3. Розподіл елементів на міжфазових межах вздовж лінії аналізу у карбідосталях NbC 60 об. % - (решта сталь): а - 13 % Mn; б - 1 % Mn.

підвищення вмісту марганцю у сталі інтенсифікує процеси взаємної розчинності між карбідною та металеву складовою карбідосталей, що проявляється у збільшенні ширини дифузійної зони і як наслідок сприяє посиленню міцності зв'язку між фазами.

60 об. % - марганцева сталь (решта) для діапазону концентрацій, який відповідає сталям з вмістом Mn до 15 мас. %.

Встановлено, що збільшення вмісту марганцю у сталі призводить до підвищення взаємної розчинності у двофазовій області Аустеніт+NbC.

Показано, що збільшенні вмісту Mn у сталі від 1 до 13 мас. % призводить до збільшення ширини дифузійної зони на границі карбід-сталь та відповідно посиленню зв'язку між фазами.

## Висновки

Методом обчислювальної термодинаміки побудовано політермічне січення системи NbC

- [1] H. Lukas, S. G. Fries, Bo Sundman, Computational Thermodynamics: The Calphad Method, (Academic Press, New York, 2007).
- [2] O. Redlich, A. Kister, Ind. Eng. Chem. 40(2), 345(1948)
- [3] A. Dinsdale, Calphad 15, 317 (1991).
- [4] M. Hillert, J. Magnus, Calphad 2(3), 227 (1978).
- [5] W. Huang, Met. Trans. A 22(9), 1911(1991).
- [6] A.V. Khvan, Calphad 39, 62 (2012).
- [7] S. Koyama, T. Ishii, K. Narita, J. Japan Inst. Metals 35(11), 1089(1971).
- [8] Ya. A. Kryl', P. M. Prisyazhnyuk, Journal of Superhard Materials 35(5), 292(2013).

Р.М. Присяжнюк

## Calculation of Phase Equilibrium in NbC-Manganese Steel System for Carbide Steels Development

Niobium carbide due to its high microhardness is an perspective refractory compound for using as ceramic phase in tungsten free cermets – carbide steels. In this study phase equilibrium in NbC (60 % vol.) – manganese steel system was carried out by computational thermodynamics with the use of sublattice model. The results of calculations of system equilibrium are represented as polythermal section and solubility isotherms. It is shown that increasing of manganese content in system (steel) promotes solubility of niobium in austenite and iron and manganese in carbide phase. Calculated critical points of polythermal section can be used for choosing heat treatment conditions of carbide steels with manganese steel binder.

**Keywords:** computational thermodynamics, manganese steel, niobium carbide, carbide-steels, equilibrium solubility.

PACS 544. 723. 5

ISSN 1729-4428

V.F. Zinchenko<sup>1</sup>, V.E. Chygrynov<sup>1</sup>, O.V. Mozkova<sup>2</sup>, I.R. Magunov<sup>1</sup>, I.P. Kovalevska<sup>1</sup>

## Effect of Interaction in System ZnS(ZnO)-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ge on Parameters of the Produced thin Films

<sup>1</sup>A.I. Bogatsky Physico&Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Lustdorfska doroga str., Odessa, 65080, Ukraine, tel. (048) 7662398, e-mail: [vfzinchenko@ukr.net](mailto:vfzinchenko@ukr.net)

<sup>2</sup>State Enterprise for special instrument making "Arsenal", 8 Moscovska Str., Kyiv, 02010, Ukraine, tel. / fax. (044) 2545908, e-mail: [borisgor@ukr.net](mailto:borisgor@ukr.net)

Exchange reactions of ZnO impurity in zinc sulfide with Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Ge additives are investigated by XRDA, IR spectroscopy and electronic spectroscopy of diffuse reflectance. Possibility of entire sulfidizing of ZnO with antimony sulfide and production of a single-phase product – ZnS sfalerite is established. Interaction in subsystem Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ge results in formation of a glass-crystalline composite. Test of ZnS cleaned from oxide impurity, and also composites ZnS-Ge and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ge by thermal evaporation in vacuum has made possible receiving thin-film coatings with high optical and operational parameters.

**Key words:** zinc sulfide, zinc oxide, admixture, alloying additive, antimony sulfide, Germanium, structure, optical properties, thin-film coating.

Стаття постуила до редакції 14.02.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

## Introduction

Zinc sulfide (ZnS) is one of the major substances as base of materials for infra-red (IR) optics, optoelectronics and other advanced branches of modern techniques [1, 2]. Now some ways of synthesis of ZnS among which one of the most effective is the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) [3] are applied.

Samples of ZnS produced by high-temperature way possess, besides advantages (high degree of perfection of crystals, cleanliness on impurity of heavy metals), also a number of lacks which, undoubtedly, interfere with expansion of their application, in particular for manufacturing of base elements for IR-optics. These factors are the following:

a) poly-phase composition of samples, i.e. simultaneous presence of phases both of low-temperature one ( $\alpha$ -ZnS, sfalerite), and high-temperature phase ( $\beta$ -ZnS, wurtzite), and in enough notable amounts - polytypic phases with transitive structure from sfalerite to wurtzite [4];

b) presence in polycrystalline samples - both in a powder, and in ceramics – of oxygen-containing impurity either in the form of separate phase ZnO (wurtzite) or as a part of solid solutions on the basis of ZnS, mainly, in phase of ZnS of wurtzite modification [5].

Effect of oxygen containing impurity on properties of materials on the basis of ZnS is considerable. So, habitual for technologists - optics value of long-wave

border of area of an optical transparency - 14,5-15,0 microns [6] is limited not by lattice oscillations of ZnS, but by valence oscillations of Zn-O (Zn-OH) bonds of oxide impurity. It worth noticing that the oxygen content (oxygen - containing impurity) is not normalized in let out products on a base of zinc sulfide (a powder, sintered pellet, ceramics), and also in thin-film coatings of interference optics.

At thermal evaporation (as a rule, with resistive heating) of a material in vacuum oxide impurity in ZnS cause deterioration of adaptability to manufacture of process (splashing of a material). Besides, ZnO impurity, unlike base substance, actively reacts with an evaporator material (Mo, Ta) forming defective structures that should result (and really results) in appreciable deterioration of optical and operational properties of a coating.

Recently the approach is developed, allowing minimizing influence of oxide impurity in zinc sulfide due to exchange reactions with special additives lanthanide sulfides Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln – Sm, Gd, Dy) [4]. It makes possible improving considerably properties of coatings from a base material, ZnS.

It was interesting to predict and pick up a sulfidizing additive, which itself would possess enough high volatility and at the same time would form even more volatile oxide as a product of sulfidizing. Antimony sulfide, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> is easily enough synthesized from components and practically does not contain oxide impurity, represents itself such kind of an additive [7].

## I. Experimental part

As initial reagents are used: high-purity zinc oxide (ZnO), produced by calcination of zinc hydroxycarbonate of composition  $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  of qualification "os.ch." at 1250°C with the subsequent cooling in exsiccator, over  $\text{CaCl}_2$ ; zinc sulfide (ZnS) and antimony (III) sulfide ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) manufactured by JV „New materials and technologies”, Odessa (TU B3-639-88 and TU B3-613-84, accordingly). Zinc sulfide is received by SHS method, and antimony (III) sulfide – by melting of components in the evacuated ampoule. Single-crystalline germanium of semi-conductor cleanliness, trade mark GE, is used.

The materials taken in necessary for a stoichiometry parity were ground in an agate mortar to a thin powder, mixed, pressed in tablets and subjected to thermal processing in corresponding modes. Heat treatment of samples was made in the medium of additionally cleaned argon in the high-temperature tubular (horizontal) furnace RHTC 80-450 manufactured by Nabertherm (Germany) with automatic control of temperature with accuracy  $\pm 1^\circ\text{C}$ . A mode of heat treatment is chosen individually for each of systems.

Samples of systems with a stoichiometric parity of components  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Ge, ZnS-Ge and ZnO-Ge were subjected to heat treatment at temperatures a little below temperatures at which it is observed appreciable volatility of the samples (about what there was judged on occurrence of a touch of certain coloring in cold parts of the reactor): they were, accordingly, 400, 750 and 800°C for specified above systems. In case of need distillation of volatile components from low-volatile admixture at raised in comparison with above mentioned temperatures was carried out.

Identification of compounds and composites is carried out by a method of the quantitative X-ray diffraction analysis (XRDA) on automated installation DRON-3M ( $\text{CuK}_\alpha$  radiation).

Test of the samples of investigated systems was carried out by thermal evaporation in vacuum (a resistive variant) on installation VU-1A from molybdenum evaporators (boats) at a current of heating up to 100A at residual pressure of gases to  $10^{-3}$  Pa with speed of drawing of a coating of 25 - 30 nm/min. Thin-film coatings from evaporated materials were drawn on substrates made of various materials (optical glass K8, quartz, germanium) and forms (plane-parallel and wedge-like plates). Definition of optical (a refractive index, a scattering factor) and operational (mechanical durability, climatic firmness) parameters of the coatings put on substrates were carried out as well.

Values of optical thickness  $nd$ , where  $n$  - a refractive index,  $d$  - the physical thickness of a coating comprised 1.5-2.5 microns. Determination of  $n$  of coatings was carried out on microspectrophotometer MSFU by reflectance studying from wedge-like plates with the coating put on it. The scattering factor of a coating ( $\sigma$ ) was measured at the laser stand with application of the He-Ne laser ( $\lambda = 682$  nm). Mechanical durability was defined on the installation SM55 on number of turns of a

disk before scratch occurrence on the thin-film coating adjoining to a disk.

## II. Results and their discussion

Data on IR-spectroscopy (not shown) in the range of 400-500  $\text{cm}^{-1}$  have revealed hidden and obvious peaks of the absorption corresponding to valence oscillations of Zn-O bonds in lattice of ZnS. The last follows from comparison of position and intensity of the specified peaks with the analogous values of a band of lattice oscillations in zinc oxide, and also presence of reflexes of ZnO phase in zinc sulfide on X-ray diffractogram of the last. On the IR-spectrum of antimony sulfide the bands of absorption in the interval of 500-800  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to valence oscillations of Sb-O bonds, did not reveal. The XRDA has confirmed presence of ZnO (hex.) and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (rhomb.) phases. At the same time sample of ZnS contained both sfalerite (cub.), and wurtzite (hex.) modifications.

The estimation of the content of ZnO in ZnS received by SHS method, by results of introduction of alloying additive  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  [4], specifies in value of an order of a 5 % mol. (or about 4 wt. %) of ZnO. Most part of ZnO occurs in a form of solid solution on the basis of both modifications of zinc sulfide. At first sight it is not clear, why so large content of ZnO as a part of phases of ZnS practically does not affect parameters of their lattices: they are  $a = 5,406$  (7) Å for a cubic phase, and  $a = 3,820$  (1),  $c = 6,251$  (2) Å for hexagonal phase; at the same time under the literary data they are, accordingly,  $a = 5,410$  (9) Å and  $a = 3,820$  Å,  $c = 6,260$  Å for sfalerite and wurtzite [10]. The possible solution concludes in availability (and, in notable quantities) in a SHS - product of the third phase - a hybrid of two phases (so-called 4H-structures [4]). Possibly, it represents itself a solid solution of zinc oxide and zinc disulfide,  $\text{ZnS}_2$  in matrix of ZnS which exactly in the opposite manner affects parameters of lattices of ZnS phases and, thus, promote each other to intercalate in structure of zinc sulfide and to stabilize it as a whole. Yellowish coloring of SHS - product indirectly suggests it (tab. 1). An additional weak peak at  $\tilde{\nu} = 210$   $\text{cm}^{-1}$  in an IR-spectrum confirms presence of Zn-S<sub>2</sub> bonds in the product of SHS process.

Exchange processes occur between impurity of ZnO in ZnS (a SHS product) and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  additive in system ZnS(ZnO)- $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [7]. Almost entire phase transformation of a mix of wurtzite + 4H-phase into sfalerite (tab. 1), essential change of coloring (from yellowish to light grey) and, accordingly, of spectra of diffuse reflectance is thus observed. It is especially remarkable; that is a total disappearance of „oxide” peak on IR-spectrum of a SHS product is observed. However, completely to get rid from sulfidizing additive (residual  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) is rather hard: for this purpose the raised temperatures (at which sublimation of the basic substance ZnS begins), and also long calcinations are required. Thus, as it will be shown further,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  impurity even in insignificant quantities, extremely negatively affects properties of coatings

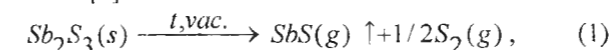
Table 1

Results of XRDA of specimens of ZnS(ZnO) -  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  - Ge system

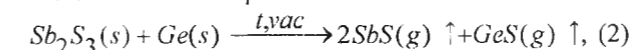
No of specimen	Chemical composition	Phase composition, coloring	
		Sintered (a)	Residue after evaporation (b)
1	ZnS(ZnO) (SHS product)	ZnS (sfalerite) ZnS (wurtzite), yellowish	—
2	ZnO - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (3:1)	ZnS (sfalerite), grey	—
3	ZnS (ZnO- $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 3:1) 1 mol. %	ZnS (sfalerite), light-grey	—
4	The same after prolonged distillation of the residues of $\text{Sb}_2\text{S}_3$ at 800°C	ZnS (sfalerite) ZnS (wurtzite)-traces, white with light greyish tint	ZnS (sfalerite) ZnS (wurtzite)-small amount, white with light greyish tint
5	$\text{Sb}_2\text{S}_3$ - Ge (1:1)	X-ray amorphous, black	—
6	ZnS(ZnO) - ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - Ge, 1:1)	ZnS (sfalerite) ZnS (wurtzite)- traces, white with light greyish tint	ZnS (sfalerite) ZnS (wurtzite)- small amount, white with light greyish tint
7*	ZnO - Ge	ZnO (wurtzite) Ge (cub.) $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ (small amount - 1-2%), dark-grey	ZnO (wurtzite) Ge (cub.) $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ (large amount up to ~50%), grey with black inclusions
8	ZnS (specimen No3) - Ge	ZnS (sfalerite) ZnS (wurtzite)-traces, white with light greyish tint	ZnS (sfalerite) Ge (cub.), grey with black inclusions

\*evaporator is destroyed during the test

produced from ZnS (owing to considerably high volatility of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  compared to ZnS in vacuum). Ways of the solution of a problem, connected with necessity of removal of the rests of sulfidizing additives, study of systems ZnS-Ge [9] and ZnSe-Ge [10] has prompted. It has been established that evaporation process in vacuum of composites of the resulted composition is carried out at lower temperatures than each of its components separately, owing to the CVD ("Chemical Vapor Deposition")-mechanism. It consists in interaction between components with formation of volatile products with the subsequent condensation and a recombination of components, but already in the nano-sized form. This concept is applicable only in the case, when volatility of products is higher, compared to volatilities of initial components. Actually, process of evaporation of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , is accompanied by thermal decomposition under the scheme [8]:



Subsulfide of SbS composition is stable only in a gaseous phase, but its volatility is higher, than of initial compound. Therefore, at addition of Ge to  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , process of their common evaporation under the scheme:



should be energetically more favorable. Actually, it is experimentally established that composite  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Ge

evaporates at much lower temperature (approximately at 400°C), than  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (about 600°C). Preliminary study of interaction between components of composite has made possible establishing the fact of its course just in a solid state: formation of an X-ray amorphous composite in this case, obviously, is caused by propensity of investigated system to vitrification [11].

So, addition of small amounts of Ge to zinc sulfide cleaned from an oxide impurity by means of additive of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  has made possible to solve a problem of removal of excess amount of last at much lower temperatures and for not so long period of time. The product of almost clear white color, phase homogeneous (cubic phase) and practically without impurity (tab. 1) is as a result received. Small traces of residual germanium in sample of ZnS, as show earlier researches, should not affect properties of coatings produced from it negatively.

For influence check of oxide impurity in ZnS on behavior of additives of Germanium, study of properties of composites ZnO-Ge and ZnS(cleaned)-Ge, where as ZnS(cleaned), the material cleaned of an oxide impurity and of an sulfidizing additive is meant, is carried out. In case of the first of the specified systems presence in a composite, in addition to initial components, also of traces of compound  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  (tab. 1) is established; the last, most likely, is formed at the interaction of Germanium dioxide present on a surface of grains of Germanium powder with ZnO.

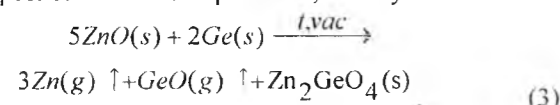
Table 2

Optical and operational properties of the thin-film coatings, produced by the thermal evaporation in vacuum of the specimens of ZnS(ZnO) – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ge system

No of the specimen (see tab.1)	Physical thickness, d, nm	Refractive index, n / λ, nm	Scattering factor, σ, %	Mechanical durability, rotations / group
1	667		0.26	6500/0
2	975	2.43/550		2000/2
3	1198	2.36/550	0.10	1500/3
5	631	2.78/550	0.026	4500/0
6	712	2.32/551	0.03	30000/0
7**	651		0.55	5500/0
8	527	3.17/750	0.68	15000/0
ZnS(ZnO) (SHS product) – Ge	726		0.10	2000/2 (10000/0*)

\*a single case. \*\*evaporator is destroyed during the test

In most cases the phase composition of the residues after evaporation changes a little in comparison with initial samples, unless parities between phases. The most essential change of phase composition is observed in case of the sample No 7 (ZnO-Ge system): after test by thermal evaporation in vacuum the content of phase Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> sharply increases. Probably, it is revelation of features of evaporation of a composite which occurs under the scheme, essentially distinct from that for composites of other compositions, namely:



Thus, process of evaporation of the sample of ZnO-Ge system should be far from congruent one that leads to accumulation of Ge and reduction of the content of ZnO in the residue after evaporation.

A product of sulfidizing of ZnO by means of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (the sample No 2), and ZnS cleaned from ZnO impurity in the same way (the sample No3), show the lowest mechanical durability. Fault to it, most likely, is because of residual presence of sulfidizing agent Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> which forms mechanically "weak" layer between ZnS coating and a substrate. Thus worth noticing that the coating produced from composite Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ge (the sample No 5) possesses a rather high (in comparison with that of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) mechanical durability and an optical transparency; probably, it is provided with nano-sized Germanium in a coating which is formed as a result of reaction, return to scheme (2).

The coatings produced from carefully cleaned both from impurity ZnO, and sulfidizing additive Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (samples Nos 4, 6), show an extremely high mechanical

durability (especially from the sample No 6) and low factor of scattering. Though mechanical durability and an optical transparency a little decreases under the influence of a Germanium additive to cleaned ZnS (the sample No 8), they are high enough even in comparison to a similar composite on the basis of ZnS (a SHS product). Even a coating produced from ZnO-Ge composite (the sample No 7) shows rather high optical and operational properties though adaptability to manufacture of the sample for resistive evaporation is rather doubtful (the evaporator has been destroyed during the process). Values of refractive indices of coatings (tab. 2), as a whole, depend on degree of cleaning of initial components of composites a little, and rather - on gross-composition of the composite.

## Conclusions

1. Product of self-propagating high-temperature synthesis of zinc sulfide contains a rather sufficient amount of oxide admixture affecting negatively the properties of the material.
2. Interaction of ZnO with the alloying additive of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> makes possible to eliminate undesirable oxide admixture. Residual traces of the alloying additive can be eliminated by CVD-reaction with germanium.
3. Zinc sulfide cleaned consecutively from oxide admixture with the additives of antimony sulfide and germanium exhibits very high operational and optical properties in thin-film coatings produced and is prospective for IR interference optics.

- [1] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, Сульфид цинка. Получение и оптические свойства (Наука, Москва, 1987).
- [2] Г.А. Абилюитов, В.С. Голубев, В.Г. Гончарь и др. Под общ. ред. Г.А. Абилюитова, Технологические лазеры. Справочник (Машиностроение, Москва, 1991).
- [3] С.В. Козицкий, В.И. Писарский, Д.Д. Полищук и др., Неорган. материалы. 26(12), 2472(1980).
- [4] V.F. Zinchenko, N.O. Chivireva, G.I. Kocherba, V.Ya. Markiv, N.M. Belyavina, Chemistry of Metals and Alloys. 3(3-4), 75(2010).
- [5] V. Tomashik, P. Feychuk, L. Shcherbak, Ternary Alloys Based on II-VI Semiconductor Compounds Books – XXI (Chernivtsi, 2010).

- [6] М.А. Окагов, Э.А. Антонов, А. Байгожин и др. Под ред. М.А. Окагова. 2-е изд., перераб. и доп., Справочник технолога-оптика (Политехника, Санкт-Петербург, 2004).
- [7] В.Ф. Зинченко, И.Р. Магунов, Л.В. Садковская, И.В. Стоянова, Е.В. Тимухин, Е.О. Витюкова, И.П. Ковалевская, Укр. хим. журн. 77(12), 78(2011).
- [8] Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова, Сульфиды (Металлургия, Москва, 1972.).
- [9] В.Ф. Зинченко, Г.И. Кочерба, И.Р. Магунов, О.В. Мозкова, В.П. Соболев, Н.М. Белявина, Фіз. і хім. тверд. тіла. 12(2), 433 (2011).
- [10] В.Ф. Зинченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, И.Р. Магунов, С.В. Тимухин, Л.В. Садковська, Фіз. і хім. тверд. тіла. 13(3), 785 (2012).
- [11] Д.И. Блецкан, Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе (Видавництво Закарпаття, Ужгород, 2004).

В.Ф. Зинченко<sup>1</sup>, В.Е. Чигринов<sup>1</sup>, О.В. Мозкова<sup>2</sup>, И.Р. Магунов<sup>1</sup>, И.П. Ковалевська<sup>1</sup>

## Вплив взаємодії у системі ZnS (ZnO)-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ge на параметри отримуваних тонких плівок

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського Національної академії наук України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна, ел. пошта: vzinchenko@ukr.net  
<sup>2</sup>Казенне підприємство спеціального приладобудування "Арсенал", вул. Московська, 8, Київ, 02010, Україна, ел. пошта: borisgor@i.com.ua

Досліджено обмінні реакції домішки ZnO у сульфіді цинку з добавками Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> і Ge методами РФА, ІЧ спектроскопії й електронної спектроскопії дифузного відбиття. Установлена можливість повного сульфидування ZnO сульфідом стибію з одержанням однофазного продукту – сфалериту ZnS. Взаємодія в підсистемі Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ge призводить до утворення склокристалічного композиту. Випробування очищеного від оксидної домішки ZnS, а також композитів ZnS – Ge та Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ge термічним випаровуванням у вакуумі дозволило одержати тонкоплівкові покриття з високими оптичними й експлуатаційними параметрами.

**Ключові слова:** сульфід цинку, оксид цинку, домішка, легуюча добавка, сульфід стибію, германій, структура, оптичні властивості, тонкоплівкове покриття.



УДК 548.4

ISSN 1729-4428

Т.Р. Татарчук, Н.Д. Палійчук

## Адсорбційні властивості шпінельних наносорбентів

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,  
м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: tatar\_ch@inbox.ru

В огляді проаналізовано сучасний стан досліджень в області шпінельних наносорбентів. Розглянуто вплив способу синтезу шпінелей (хімічне співосадження, золь-гель метод, гідротермальний метод) на структуру та морфологію наночастинок (за даними сканувальної та просвічувальної електронної мікроскопії). Охарактеризовано адсорбційні властивості шпінельних алюмінатів та феритів по відношенню до найпоширеніших синтетичних органічних барвників: Метиленового синього, Реактивного синього 5, Конго червоного, Кислотного червоного 88, Ціанінового кислотного синього. Проаналізовано вплив вихідної концентрації барвника, кількості адсорбента, рН на адсорбційну ємність шпінельних магнітних наносорбентів та обґрунтовано електростатичний механізм адсорбції.

**Ключові слова:** адсорбція, шпінель, магній алюмінат, ферит, адсорбент, барвник.

Стаття постуила до редакції 02.03.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

Синтетичні барвники широко використовуються в різних галузях хімічної, текстильної, косметичної, фармацевтичної, шкіряної, паперової промисловості та для друку кольорових фотографій. Витік промислових стічних вод, що містять барвники, викликає серйозну екологічну проблему через їх високу токсичність і можливе накопичення в навколишньому середовищі [1-2]. Синтетичні барвники зі складними ароматичними структурами є фото- та хімічно стабільними і представляють собою групу найбільш небезпечних водних забруднювачів. Наявність навіть дуже низьких концентрацій барвників у воді зменшує проникнення світла через поверхню води, що перешкоджає фотосинтезу водних рослин, призводить до зниження рівня кисню у воді, а це, у свою чергу, може призвести до загибелі водної флори і фауни [3-7]. Багато з цих барвників є канцерогенними, мутагенними і тератогенними, а також токсичними для людей, мікроорганізмів та риб [8, 9]. Таким чином, видалення барвників зі стічних вод перед їх скиданням у навколишнє середовище є екологічно важливим завданням.

Для видалення барвників із стічних вод використовуються різноманітні фізичні та хімічні методи: коагуляція, флокуляція, відстоювання, фотокаталіз, озонування, мембранний, електрохімічний і ультразвуковий методи, нанофільтрація, міцелярна ультрафільтрація, окиснення, адсорбція тощо [10-23]. Серед цих методів адсорбція є найефективнішим та економічно

вигідним процесом для видалення барвників, пігментів, інших колорантів з водних розчинів, а також для контролю біохімічного споживання кисню [24-27].

Проте дуже важливу роль у визначенні ефективності методу адсорбції відіграє вибір адсорбенту: він повинен володіти високою хімічною та термічною стабільністю, механічною міцністю. Адсорбційна ємність та селективність є важливими критеріями для вибору хорошого адсорбента, які залежать від площі його питомої поверхні, структури поверхні, пористості та поверхневого заряду [3]. При цьому велика питома поверхня та невеликі розміри кристалітів матеріалу, у свою чергу, залежать від методу їх синтезу.

В останні роки спостерігається зростаючий інтерес до пошуку недорогих та ефективних адсорбентів, які б мали хорошу сорбційну ємність по відношенню до більшості видів барвників з водного розчину [28-31]. Широкого застосування деякі з цих адсорбентів не набули через їх високу вартість, складну утилізацію та регенерацію. Крім того, сепарація чи відновлення цих адсорбентів в гетерогенних системах ще залишається великою проблемою. Щоб подолати цю інженерну задачу, різні методи сепарування, такі як відстоювання, центрифугування і мембранна фільтрація, були використані протягом багатьох років. На жаль, ці методи розділення потребують оновлення експлуатаційного обладнання, складних технологічних умов, а також великих затрат. В такій ситуації магнітна сепарація, будучи ефективним і

економічним методом, може бути ідеальною альтернативою центрифугуванню чи фільтруванню. В останні роки процес адсорбції в поєднанні з магнітною сепараційною технологією широко використовується для видалення барвників зі стічних вод. При цьому нанорозмірні магнітні матеріали використовуються для виробництва магнітних наносорбентів [4-7].

Останнім часом опубліковано ряд робіт, в яких досліджується видалення барвників зі стічних вод за допомогою шпінельних оксидних матеріалів [3-7, 32-34]. Шпінелі широко використовуються як вогнетривкі матеріали, каталізатори або носії каталізаторів, давачі вологості, мікрохвильові діелектричні і керамічні конденсатори, а також конструкційні матеріали в термоядерних реакторах [35, 36]. Нанопористі шпінельні оксидні матеріали є гідрофільними і полярними. В залежності від розмірів пор вони можуть бути класифіковані як мікропористі (діаметр пор менше 2 нм) або мезопористі (діаметр пор в діапазоні 2-50 нм). Вони мають високу механічну міцність, хорошу термічну стабільність і стійкість до хімічних впливів. Вони також є довговічними та недорогими [37-39].

Шпінельні сполуки мають загальну формулу  $AB_2O_4$ , де А - це двовалентні катіони (наприклад,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  тощо), В - це тривалентні катіони (наприклад,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  тощо). Завдяки своїм цінним фізико-хімічним властивостям шпінелі є привабливими об'єктами для наукового вивчення і широко досліджені в наукових працях. Нанорозмірні шпінельні магнітні частинки з великою площею поверхні є ефективними адсорбентами, а їх унікальна перевага - це легке відділення під дією зовнішнього магнітного поля. Зокрема, ферити зі структурою шпінелі демонструють добрі магнітні, магніторезистивні і магнітооптичні властивості, що зумовлює їх широке застосування, зокрема для виділення барвників [40-43].

Мета даного огляду полягає в узагальненні останніх наукових досягнень в області дослідження адсорбційних властивостей шпінельних магнітних та немагнітних наносорбентів, способами їх синтезу, структурою, формою та розмірами хімічно синтезованих наночастинок.

### І. Синтез та морфологія наночастинок шпінельних сорбентів

Аналізуючи останні літературні дані, а також прослідковуючи прогрес, досягнутий за останні 10-15 років, можна сказати, що проведення хімічних реакцій в розчинах є одним із найзручніших шляхів для отримання наночастинок. Формування наночастинок досягається шляхом підбору певних умов перебігу реакції (тип реакції, розчинник, температура) та використанням лігандів і поверхнево-активних речовин, які специфічно поведуться на межі поділу фаз і повністю чи

частково обмежують подальший ріст твердої фази [44].

Ряд досліджень спрямовано на розробку нових методів синтезу для виробництва шпінельних наноматеріалів: хімічне співосадження, гідротермальний синтез, гідроліз карбоксилатів металів в органічних розчинниках, золь-гель метод, ультразвуковий метод, метод горіння тощо [45-52]. Розуміння суті цих процесів та рівень контролю над ними визначають успішність досягнення мети - отримання монодисперсних наночастинок з бажаним складом, формою та розмірами.

Зокрема, в роботі [3] немагнітний шпінельний наносорбент  $MgAl_2O_4$  синтезували методом хімічного співосадження із вихідних речовин  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  та 2М розчину  $NH_3$  як осаджувача. рН розчину підтримували на рівні 9. Осад промивали, висушували за 393 К на протязі 12 годин і випалювали за температури 1223 К на протязі 8 годин. За результатами Х-променевого аналізу синтезовані зразки мали однофазну структуру. Розмір кристалітів дорівнював 20 нм. Будову поверхні вивчали за допомогою просвічувального електронного мікроскопа (ПЕМ). Площа поверхні синтезованого матеріалу становила  $121 \text{ м}^2/\text{г}$ , об'єм і діаметр пор -  $1,02 \text{ см}^3/\text{г}$  і 12,1 нм відповідно, а площа поверхні пор була  $343 \text{ м}^2/\text{г}$ . Матеріал охарактеризовано як мезопористий (2 нм < діаметр пор < 50 нм). Будова поверхні, яка визначена за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ), показана на рис. 1. Матеріал є пористим, а його наночастинок об'єднуються в великі агломерати, як видно на вставці рис. 1.

У роботі [5] синтез магнітного шпінельного наносорбенту  $NiFe_2O_4$  проводили золь-гель методом із вихідних речовин  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  та  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  з додаванням етиленгліколю як гелеутворювача. Отриманий в'язкий гель висушували за температури 373 К на протязі 18 годин, подрібнювали і випалювали за температури 973 К на повітрі на

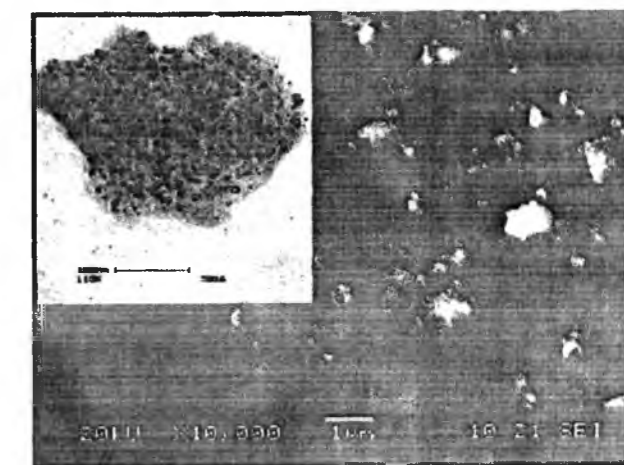


Рис. 1. Мікрофотографія частинок  $MgAl_2O_4$ , отримана на скануючому електронному мікроскопі (вставка - зображення синтезованого матеріалу, отримане на просвічувальному електронному мікроскопі) [3].

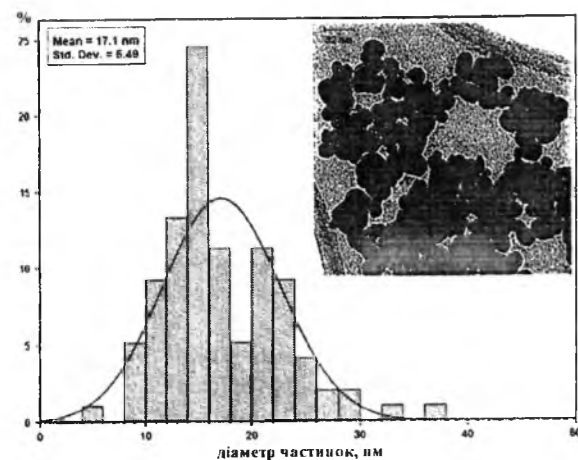


Рис. 2. Мікрофотографія частинок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , синтезованих за температури 973 К, отримана на просвічувальному електронному мікроскопі, та гістограма розподілу частинок за діаметром [5].



Рис. 3. Мікрофотографія  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , отримана на скануючому електронному мікроскопі [5].

протязі 6 годин. Висушений полімерний гель аналізували за допомогою диференційного термічного аналізу (ДТА), Фур'є-ІЧ-спектроскопії, X-променевого дифрактометра, ПЕМ та СЕМ. Синтезований зразок є однофазним (шпінель), а розрахований із даних дифрактометра розмір наночастинок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  становить 17 нм (що добре корелює із даними ПЕМ). На рис. 2 показані ПЕМ-зображення для наночастинок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , синтезованого за температури 973 К.

Видно, що морфологія наночастинок є однорідною і шпінельні наночастинки складаються із квазісферичних кристалітів із середнім розміром 17 нм. СЕМ-мікрофотографії наночастинок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , синтезованого золь-гель методом, показано на рис. 3. Як видно наночастинки мають сферичну форму з чітко визначеними гранями кристалів.

У роботі [6] синтез нанокристалічних шпінельних сорбентів (феритів)  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  проводили із вихідних речовин  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) та  $\text{NaOH}$  гідротермальним способом за температури 473 К на протязі 5 годин. Окремо проведено синтез  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  за окремою методикою (до  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  додали натрій цитрат та

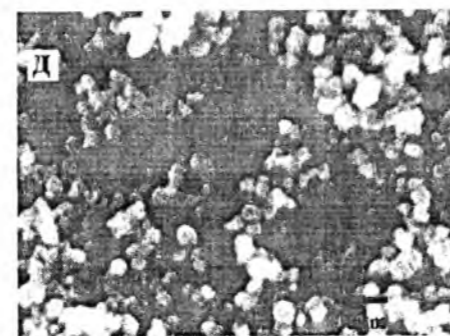
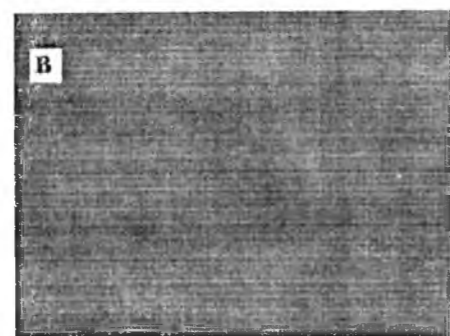
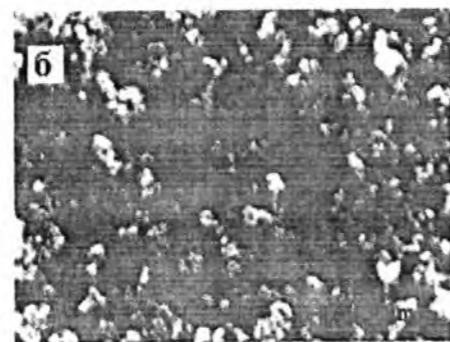


Рис. 4. Мікрофотографії, отримані на скануючому електронному мікроскопі: а –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , б –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в –  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , г –  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  і д –  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [6].

стилендіамін з наступною взаємодією у автоклаві за температури 473 К на протязі 12 годин), що дало можливість отримати частинки з набагато меншим розміром. В результаті отримано чорні порошки, які охарактеризовано методами X-променевої дифрактометрії та СЕМ (рис. 4).

Аналізуючи СЕМ-мікрофотографії (рис. 4, а) видно, що  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  складається з неправильних багатогранників з довжиною ребер в діапазоні 50-400 нм. Наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з розмірами близько 25 нм спостерігаються на рис. 4, б. На рис. 4, в спостерігається велика кількість октаєдрів з

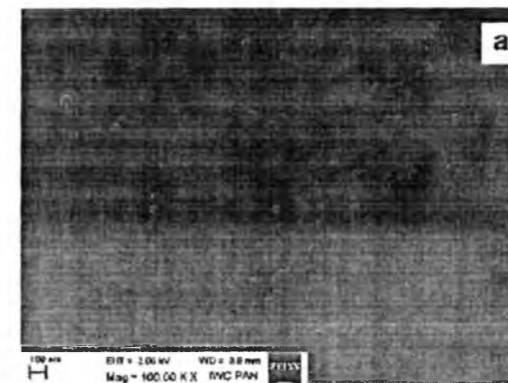


Рис. 5. Мікрофотографії магнітного  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , отримані на скануючому електронному мікроскопі (а) та на просвічувальному електронному мікроскопі (б) [7].

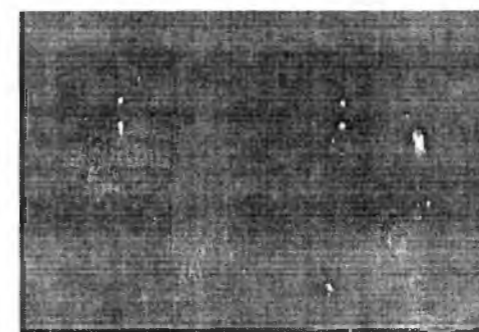


Рис. 6. Фотографія магнітної сепарації  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  з водного розчину при дії постійного магніту [7].

невеликою кількістю наночастинок, адсорбованих на їх поверхні. Довжина ребра октаєдрів близько 80-100 нм і наночастинки мають діаметр 10-20 нм.  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (рис.4,г) і  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (рис. 4, д) складаються з октаєдричних наночастинок, розміри частинок в діапазоні 80 – 100 нм і 30 – 40 нм відповідно.

В роботі [7] як адсорбент досліджено магнітний  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , який синтезували гідротермальним методом з використанням мікрохвильового опромінення із вихідних речовин  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та осаджувача  $\text{KOH}$ . Синтез проводили за температури 623 К і тиску 3,9 МПа. Фазовий склад зразків досліджували за допомогою X-променевого дифрактометра, морфологію зразків досліджували за допомогою СЕМ і ПЕМ. Реальний хімічний склад зразків визначали, використовуючи атомно-емісійну спектроскопію (АЕС). Функціональні групи на поверхні магнітного  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  були визначені за допомогою Фур'є-трансмісійного інфра-червоного спектрометра (ФТ-ІЧ). В результаті синтезу отримано зразки із розміром кристалітів 11 нм (рис.5) та площею поверхні  $139 \text{ м}^2/\text{г}$ .

СЕМ-мікрофотографії (рис. 5, а) свідчать про агломеровану структуру синтезованого матеріалу. Автори вважають, що сфероїдальні маленькі кристали відповідають магнітному шпінельному  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Агломерати мають розмір близько 60 нм і пов'язані один з одним, утворюючи великі структури. ПЕМ-мікрофотографії (рис. 5, б) демонструють дрібнокристалічну структуру з середнім розміром кристалітів близько 10 нм. Агломерати, які видно на рис. 5, а, складаються з кристалітів, зображених на рис. 5, б. Для зразка магнітного  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , синтезованого гідротермальним методом, характерні суперпарамагнітні властивості (рис. 6).

Не меншу зацікавленість викликає група композиційних матеріалів, яка є сумішшю наночастинок та органічних компонентів та демонструє перспективні адсорбційні властивості. Зокрема, в роботі [4] досліджено адсорбційні властивості магнітного наноконкомпозиту на основі шпінельного фериту  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  та тирси. Тирса є одним з перспективних адсорбентів для видалення забруднюючих речовин, барвників із стічних вод. Дослідження [29-31] показали, що тирса і модифікована тирса мають хорошу сорбційну ємність по відношенню до різноманітних видів барвників із водних розчинів.

Магнітний композит  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /тирса [4] готували методом хімічного співосадження із вихідних речовин купрум(II) хлориду, ферум(III) хлориду, тирси та  $\text{NaOH}$  як осаджувача за  $\text{pH} = 10$ , температури 333 К та постійному перемішуванні. Після охолодження магнітний композит висушували за температури 378 К. Морфологія наноконкомпозиту  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /тирса та його складових частин вивчалась за допомогою СЕМ та зображена на рис. 7. На мікрофотографіях, отриманих на сканувальному електронному мікроскопі, спостерігаються невеликі скупчення  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , які є яскравішими і розміщені на темній поверхні тирси. Дрібні частинки  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  нерівномірно розсіюються по всій поверхні, що

спричиняє збільшення площі поверхні тирси в присутності купрумферитового порошку. З рис. 7, в видно, що поверхня сорбента містить частинки

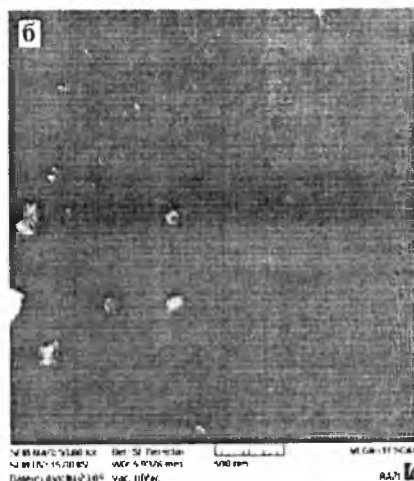


Рис. 7. Мікрофотографії, отримані на скануючому електронному мікроскопі: а – тирса; б –  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; в – магнітний наноккомпозит  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /тирса [4].

сферичної форми з середнім розміром частинок 50 нм.

## II. Адсорбція органічних барвників на шпінельних наносорбентах

Оскільки витік промислових стічних вод, що містять барвники, викликає серйозну екологічну проблему через їх високу токсичність і можливе накопичення в навколишньому середовищі, то вирішення проблеми видалення синтетичних барвників із стічних вод на сьогодні є надзвичайно актуальним завданням.

До таких поширених і небезпечних барвників належать Конго червоний (КЧ), Метиленовий синій (МС), Активний синій 5 (АС5), Кислотний червоний 88 (КЧ88), Ціаніновий кислотний синій (ЦКС) тощо. Їх основні характеристики наведені у таблиці 1.

На сьогодні дослідження адсорбційних властивостей магнітних шпінельних наноматеріалів по відношенню до різноманітних синтетичних органічних барвників є досить актуальним [3–7, 32–34]. Адсорбційні дослідження спрямовані на визначення адсорбційної ємності адсорбента (шпінельного наноматеріалу), впливу рН, часу перемішування, вихідної концентрації барвника на процес адсорбції, аналіз даних ізотерм адсорбції, а також включають кінетичні і термодинамічні розрахунки.

Адсорбційна ємність  $q_{\text{адс}}$  (мг/г) розраховується за формулою:

$$q_{\text{адс}} = \frac{(C_0 - C_{\text{екв}})V}{m}$$

де  $q_{\text{адс}}$  – це адсорбційна ємність, у мг барвника на 1 грам сухого адсорбента (мг/г);  $C_0$  – початкова концентрація барвника у розчині, мг/л;  $C_{\text{екв}}$  – кінцева чи рівноважна концентрація барвника у розчині, мг/л;  $V$  – об'єм досліджуваного розчину, л;  $m$  – маса адсорбента, г.

Ефективність синтезованих шпінельних наночастинок в якості адсорбентів для видалення різноманітних органічних барвників з розчинів досліджували у роботах [3–7, 32–34], використовуючи різну кількість адсорбенту, беручи певний об'єм розчину барвника з різними вихідними концентраціями. Адсорбційні дослідження проводилися при різних значеннях рН, температурах і різних дозах адсорбентів.

Адсорбція Метиленового синього на  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  досліджена у роботі [1]; адсорбційні властивості  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Mn, Co, Ni}$ ) у роботі [4] проводились на барвнику Конго червоному; в роботі [5] як адсорбат вибрано Кислотний червоний 88, а адсорбент – магнітний  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ; адсорбцію Реактивного синього 5 на  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  досліджено у [3]; а в роботі [2] як адсорбат досліджено барвник Ціаніновий кислотний синій (ЦКС) на композиті  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /тирса. Дані представлено у таблиці 2.

Таблиця 1

Хімічна структура та основні характеристики деяких органічних барвників – забруднювачів стічних вод

№ з/п	Органічний барвник (адсорбат)	Хімічна структура барвника	Характеристика барвника	Літ.
1.	<b>Метиленовий синій</b> 3,7-біс(диметиламіно)- фенотіазин-5-іум хлорид		Молекулярна формула - $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ ;  $M = 319,85$ г/моль;  $\lambda_{\text{max}} = 668$ нм	[3]
2.	<b>Реактивний синій 5</b> 1-аміно-4-[[3-[[4-хлоро-6-[(3-сульфофеніл)аміно]-1,3,5-триазин-2-іл]аміно]-4-сульфофеніл]аміно]-9,10-дигідро-9,10-діоксо-2-антраценсульфонова кислота		Молекулярна формула - $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{ClN}_7\text{O}_{11}\text{S}_3$ ;  $M = 774,16$ г/моль;  $\lambda_{\text{max}} = 599$ нм	[5]
3.	<b>Конго червоний</b> динатрій 4-аміно-3-[4-[4-(1-аміно-4-сульфонато-нафтален-2-іл)діазеніл]феніл]діазеніл-нафтален-1-сульфонат		Молекулярна формула - $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ ;  $M = 696,68$ г/моль;  $\lambda_{\text{max}} = 497$ нм	[6]
4.	<b>Кислотний червоний 88</b> натрій 4-(2-гідроксо-1-нафталенілазо)-нафталенсульфонат		Молекулярна формула - $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$ ;  $M = 400,38$ г/моль;  $\lambda_{\text{max}} = 505$ нм	[7]
5.	<b>Ціаніновий кислотний синій</b> (4-[[4-аніліно-5-сульфонафтен-1-іл]діазеніл]-5-гідроксинафтален-2,7-дисульфокислота)		Молекулярна формула - $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ ;  $M = 629,6$ г/моль;  $\lambda_{\text{max}} = 570$ нм	[4]



Таблиця 2

Максимальна адсорбційна ємність деяких магнітних шпінельних наносорбентів			
Шпінельний адсорбент	Барвник	Адсорбційна ємність $Q_{\text{адс}}$ (мг/г)	Літ.
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /турса	Ціаніновий кислотний синій	178,57	[4]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	Ціаніновий кислотний синій	156,6	[4]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Конго червоний	244,5	[6]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Конго червоний	149,7	[6]
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	Конго червоний	97,1	[6]
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	Конго червоний	92,4	[6]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Конго червоний	68,5	[6]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ (магн.)	Кислотний червоний 88	111,1	[7]
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	Реактивний синій 5	472,16	[5]

### III. Вплив вихідної концентрації барвника та кількості адсорбента на адсорбційні властивості шпінельних наносорбентів

Вплив вихідної концентрації барвника Конго червоного (50, 75, 100, 125 і 150 мг л<sup>-1</sup>) на адсорбційну здатність феритів досліджено у роботі [6] (рис. 8, а-д). Видно, що збільшення вихідної концентрації Конго червоного від 50 до 150 мг/л зумовлює збільшення адсорбційної ємності зразків: з 16,7 до 30,6 мг/г для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; з 63,1 до 87,5 мг/г для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; з 50,2 до 71,3 мг/г для  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; з 35,5 до

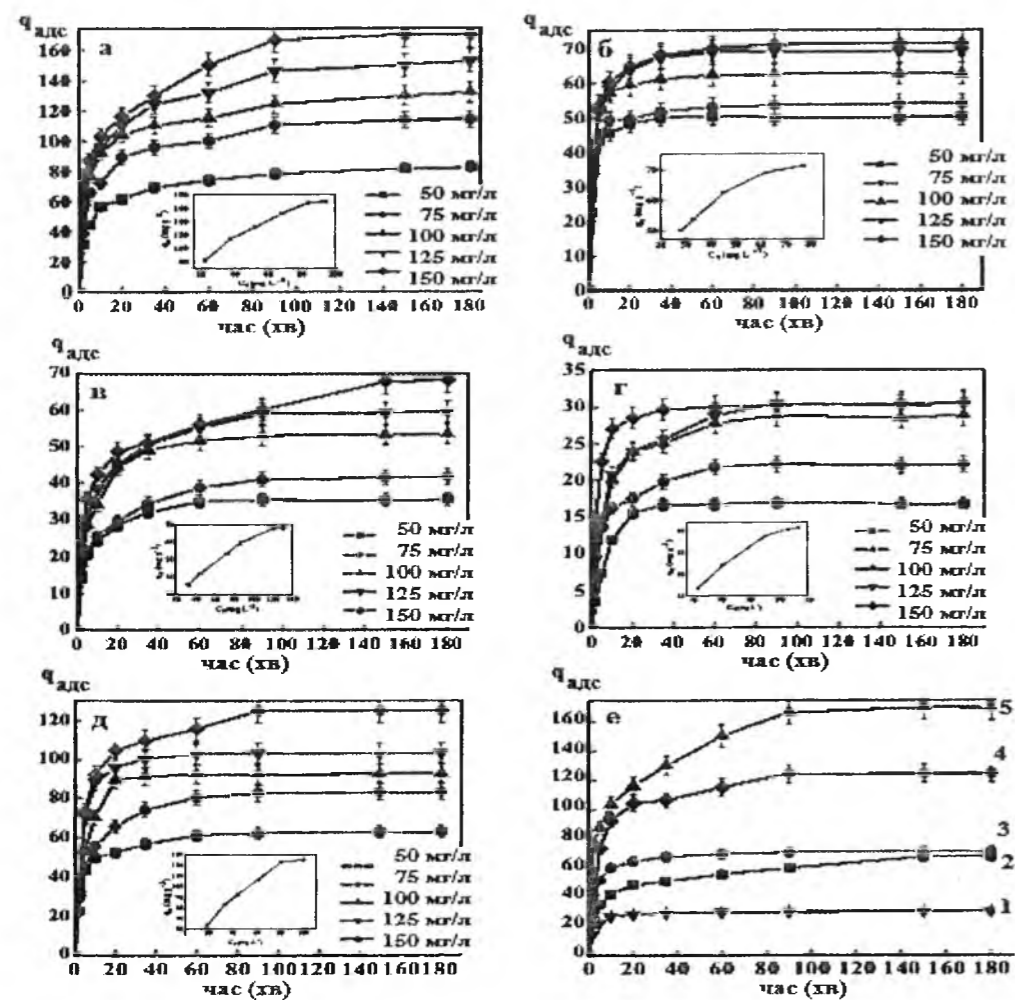


Рис. 8. Вплив початкової концентрації барвника Конго червоного на його видалення: а –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , б –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в –  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , г –  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , д –  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; е – адсорбційна ємність зразків: 1 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 2 –  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , 3 –  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 4 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 5 –  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (адсорбційні значення для Конго червоного: 50 мл із 150 мг/л барвника, доза адсорбенту 0,015 г, рН = 7, Т = 291 К) [6].

68,0 мг/г для  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  і з 82,6 до 170,0 мг/г для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

З рис. 8 видно, що адсорбція Конго червоного відбувається швидко на початковій стадії, а потім стає повільнішою. Це пояснюється тим, що на початковій стадії для адсорбції доступна велика кількість вільних ділянок поверхні, а з часом решту вільної поверхні буде важко зайняти через сили відштовхування, які діють між молекулами барвника Конго червоного, адсорбованими на поверхні феритів, і розчином.

Зрозуміло, що процес адсорбції дуже сильно залежить від початкової концентрації розчину. Адсорбційна ємність синтезованих зразків  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  показано на рис. 8, е, та у таблиці 2. Видно, що  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  має найвищу адсорбційну ємність серед наведених шпінельних феритів, зокрема вона у 5 разів більша, ніж у  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Це пояснюється частковою оберненістю структури, тобто розташуванням двозарядних катіонів у А- та В-позиціях шпінельної ґратки:  $\text{Fe}^{3+}\text{Co}_x^{2+}[\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_y\text{O}_4$ . Таким чином, розподіл катіонів у шпінельних феритах може бути одним з важливих чинників, які впливатимуть на їх адсорбційну ємність.

На рис. 9 показано процес адсорбції  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  в залежності від часу. Світло-рожевий розчин спостерігається через 2 хв. адсорбції. Далі збільшення часу адсорбції до 40 хв. викликає знебарвлення розчину. Важливим є просте і швидке відділення Конго червоного, адсорбованого на

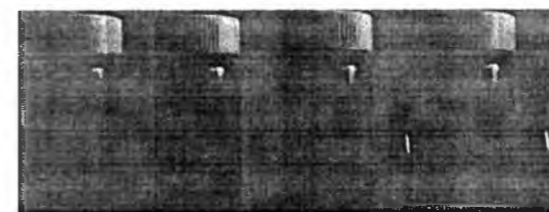


Рис. 9. Процес адсорбції Конго червоного на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  в залежності від часу: розчин Конго червоного через 2 хв.; через 40 хв. [6].

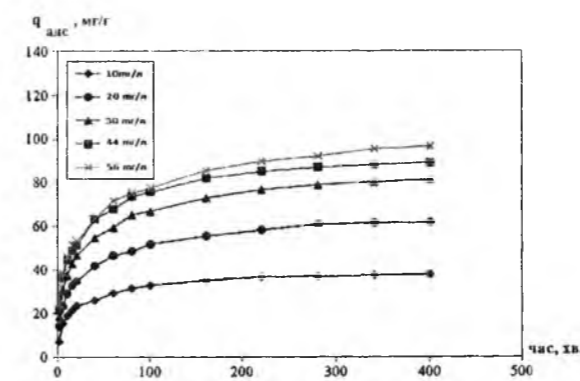


Рис. 10. Вплив початкової концентрації барвника на адсорбцію Кислотного червоного 88 на магнітному  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [7].

$\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , від забрудненої води, що може бути досягнуто завдяки дії зовнішнього магнітного поля.

На основі кінетичних моделей адсорбції та термодинамічних розрахунків в роботі [6] зроблено висновок, що електростатична адсорбція була основним механізмом адсорбції. Важливим фактором є тип заряду на поверхні ферит-шпінелей та зміна дзета-потенціалу адсорбенту в електроліті. Нижче  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  (ТНЗ – точка нульового заряду), поверхня адсорбента має позитивний заряд, і спостерігається адсорбція аніонів. З іншого боку, коли вона має негативний заряд, то збільшується ступінь адсорбції катіонних барвників.  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  для  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (M = Mn, Fe, Co, Ni) є 4,5 [53], 6,5 [54], 6,5-6,6 [54,55] і 6,6-6,8 [56] відповідно. В роботі [6] для Конго червоного встановлено кінцеве значення рН на рівні 7,0. Тобто, фактичне значення рН є більше, ніж всі значення  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  феритів, тому поверхня адсорбенту має негативний заряд. В молекулі Конго червоного є дві функціональні групи – кислотна сульфогрупа і аміногрупа. Ці групи можуть повністю розчинитись і протонуватись у воді, набуваючи, таким чином, негативного і позитивного зарядів відповідно. Є дві первинні аміногрупи ( $-\text{NH}_2$ ), прикріплені до двох нафталенових кілець і розташовані на двох кінцях молекули Конго червоного відповідно. Крім того, група  $-\text{NH}_2$  є як гідрофільною, так і хромогенною групою. Таким чином, присутність  $-\text{NH}_2$  робить барвник Конго червоний розчинним у воді і надає воді червоного забарвлення. Ферити з негативним зарядом схильні адсорбувати протоновані  $\text{NH}_2$ -групи, які мають позитивний заряд, відповідно молекули Конго червоного адсорбуються на поверхні фериту. Підтвердженням електростатичної взаємодії між феритами і молекулами барвника Конго червоного є отримання після адсорбції прозорого розчину (рис. 9).

У роботі [7] досліджено вплив початкової концентрації барвника на адсорбцію Кислотного червоного 88 на магнітному  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  в діапазоні концентрацій 10–56 мг/л при рН = 7,0 і Т – 303 К (рис. 10).

З рис. 10 видно, що адсорбція барвника Кислотного червоного 88 на магнітному  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  збільшується з часом і через 340 хв. встановлюється рівновага. Адсорбція спочатку йде швидко, а потім сповільнюється, можливо тому, що велика кількість

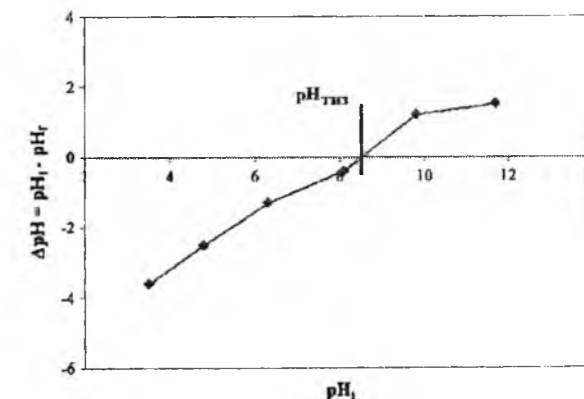


Рис. 11.  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  магнітного  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [4].



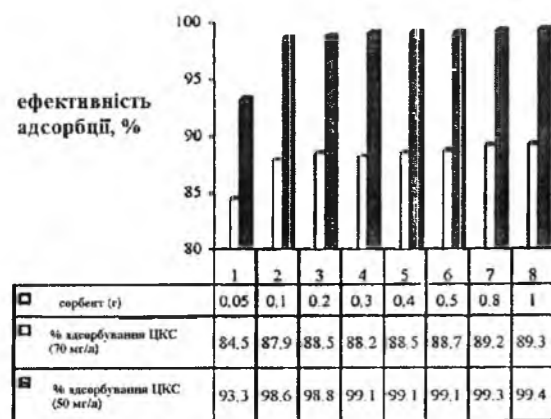


Рис. 12. Вплив кількості магнітного композиту  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /тирса на адсорбцію барвника ЦКС (30 мл розчину ЦКС, початкова концентрація 50 і 70 мг/л,  $\text{pH} = 2,0$ ) [4].

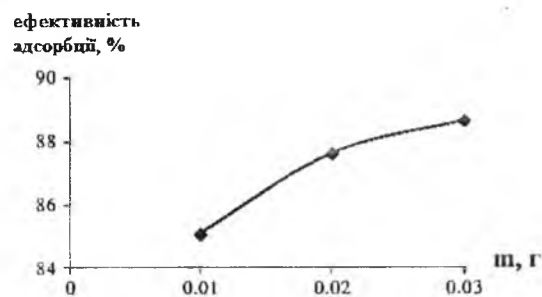


Рис. 13. Вплив дози адсорбенту на адсорбцію Реактивного синього 5 на  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (початкова концентрація барвника 50 мг/л, об'єм розчину барвника 10 мл,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 1$ ) [5].

вільних місць на поверхні адсорбента доступна на початковому етапі, а потім вільну поверхню, що залишилася, важко зайняти через сили відштовхування, що діють між молекулами барвника, адсорбованими на магнітному  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , та твердою фазою. Адсорбційна ємність у стані рівноваги збільшується з 37,8 до 96,5 мг/г при збільшенні вихідної концентрації барвника з 10 до 56 мг/л. Встановлено, що поверхня магнітного  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  має нульовий заряд при  $\text{pH} = 8,5$  (рис. 11).

В останні роки увагу дослідників привертає пошук дешевих адсорбентів, серед яких досить поширеною є тирса. В роботі [4] хімічним співосадженням синтезовано магнітний композит  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /тирса та досліджено вплив кількості адсорбента на процес адсорбції барвника Ціанінового кислотного синього (ЦКС) (рис. 12). Експерименти проводили з використанням 30 мл розчину барвника з початковою концентрацією барвника 50 і 70 мг/л і початковим  $\text{pH} = 2,0$ . Ефективність видалення ЦКС збільшилася до 98 % при внесенні 0,1 г композиту  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /тирса. Позитивне співвідношення між дозою адсорбенту і ефективністю видалення барвника пов'язане зі збільшенням площі поверхневих взаємозамінних порожнин нанокompозиту.

Для дослідження впливу початкової концентрації барвника на адсорбцію ЦКС на композиті  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /тирса [4] були обрані різні вихідні концентрації ЦКС (20, 30, 40, 50, 60 і 70 мг/л). Результати показали, що відсоток ефективності адсорбції ЦКС зменшується зі збільшенням вихідної концентрації барвника в розчині. Кількість видаленого барвника збільшується із зменшенням  $\text{pH}$  (максимум при  $\text{pH} = 2$ ) та зі збільшення маси адсорбенту від 0,05 до 1 г. Пояснюється це зменшенням доступної вільної поверхні адсорбента з часом та дією сил відштовхування між молекулами ЦКС, адсорбованими на поверхні та фазою розчину.

У роботі [5] досліджено адсорбційні властивості наночастинок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , синтезованих золь-гель методом, по відношенню до барвника Реактивного синього 5. Встановлено (рис. 13), що при збільшенні дози адсорбенту відсоток видалення барвника також збільшується, що пов'язано із збільшенням вільної поверхні адсорбенту.

Максимальна адсорбційна ємність ( $q_{\text{адс}}$ )  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  для РС5 в роботі [5] є дуже високою – 472,16 мг/г, тобто  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  є прекрасним адсорбентом з хорошою адсорбційною ємністю. Крім того, було досліджено чотири цикли процесу адсорбції-десорбції для того, щоб встановити, чи можливе подальше використання  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Сполука  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  може бути легко і повністю відокремлена з розчину шляхом застосування магніту і середній коефіцієнт вилучення становить близько 95 % протягом цих циклів. Це означає, що  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  може бути повторно використаний кілька разів із значною високою ефективністю видалення.

#### IV. Вплив $\text{pH}$ на адсорбційну ємність шпінельних наносорбентів

Відомо, що величина та механізм адсорбції органічних і неорганічних речовин у розчинах залежать від  $\text{pH}$  середовища. Величина  $\text{pH}$  адсорбційного середовища визначає хімічну форму адсорбату в розчині та стан поверхні адсорбента.

В роботі [1] досліджено вплив  $\text{pH}$  на адсорбцію барвника Метиленового синього на адсорбенті при  $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$ . Встановлено, що ефективність адсорбції зростає зі збільшенням  $\text{pH}$  та знаходиться в максимумі при  $\text{pH} = 7$ , а поглинаюча здатність в цьому випадку є найнижчою (рис. 14).

Ефект впливу  $\text{pH}$  пояснюється природою і адсорбента, і адсорбата в залежності від  $\text{pH}$ . На поверхні  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  утворюються групи типу  $\text{M-OH}$ . Залежно від величини  $\text{pH}$ , ці  $\text{M-OH}$  групи дисоціюють з утворенням позитивно зарядженої поверхні  $\text{M-OH}_2^+$  (в кислому середовищі) або негативно зарядженої поверхні  $\text{M-O}^-$  (в лужному середовищі). Оскільки МС є основним барвником, а  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  магній-алюмінівої шпінелі становить 11,8, то ці чинники сприяють низькій адсорбції МС при низьких значеннях  $\text{pH}$ . Саме тому адсорбція МС ефективна при більш високому  $\text{pH} = 7-9$ .

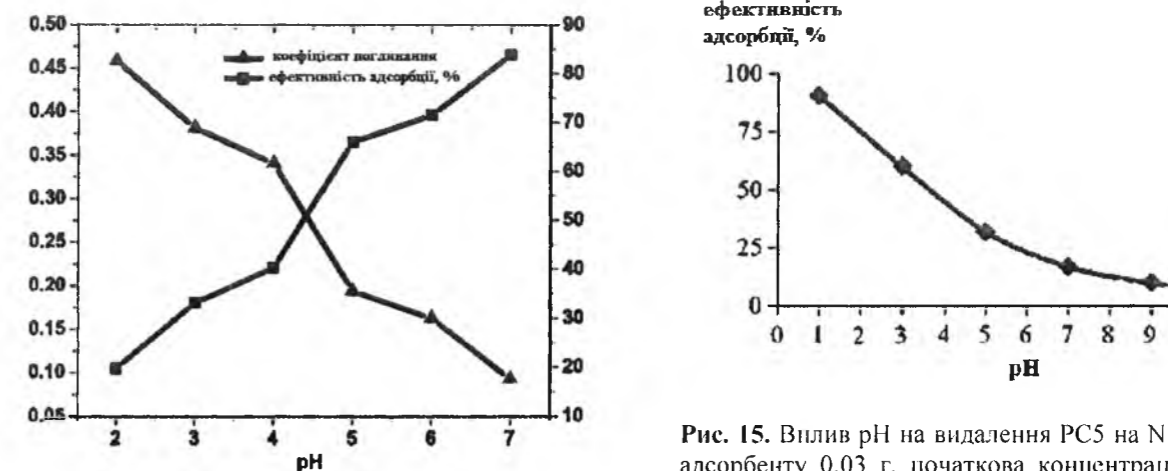


Рис. 14. Залежність відсотку адсорбування МС та коефіцієнта поглинання при  $\lambda_{\text{max}}$  від  $\text{pH}$  [3].

Вплив  $\text{pH}$  на видалення барвника Реактивного синього 5 на поверхні наночастинок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  було вивчено і у роботі [5]. Для встановлення оптимального значення  $\text{pH}$  величина  $\text{pH}$  змінювалась наступним чином: 1, 3, 5, 7, 9 і 11 з фіксованою початковою концентрацією барвника (50 мг/л) і часом взаємодії (10 хвилин). Вплив  $\text{pH}$  на видалення РС5 наведено на рис. 15. При  $\text{pH} = 1$  було досягнуто видалення РС5 вище 90 %. РС5 є аніонним барвником через низьку величину  $\text{pK}_a$  сульфонові групи. Зі збільшенням  $\text{pH}$  негативні заряди на  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  відштовхують аніонний барвник і зменшується ефективність видалення барвника.

Вплив  $\text{pH}$  на адсорбційну ємність Кислотного червоного 88 (КЧ88) на магнітному  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  було досліджено у роботі [7] в інтервалі значень  $\text{pH}$  від 3,2 до 10,7 при сталій концентрації барвника 20 мг/л і 303 К (рис. 16).

Видно (рис. 16), що при збільшенні  $\text{pH}$  розчину адсорбційна ємність зменшується. Максимальна адсорбційна ємність адсорбента становить 130,6 мг/г при  $\text{pH} = 3,2$ . Велике зниження адсорбційної ємності від 130,6 до 21,2 мг/г спостерігається, коли  $\text{pH}$  розчину барвника збільшували з 3,2 до 9,2. Коли  $\text{pH}$  збільшували з 9,2 до 10,7, адсорбційна ємність КЧ88 знизилася з 21,2 до 17,5 мг/г. КЧ88 – це аніонний моноазобарвник, який має кислотну сульфогрупу ( $\text{R-SO}_3\text{Na}$ ). У водному розчині він дисоціює на іони натрію  $\text{Na}^+$  і сульфатні аніони  $\text{R-SO}_3^-$ . Значення  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  для магнітного  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  дорівнює 8,5, тобто це значення  $\text{pH}$ , при якому поверхневий заряд на адсорбенті дорівнює нулю. Поверхня адсорбенту має позитивний заряд при  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ , і негативний заряд при  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ . Це означає, що при  $\text{pH} < 8,5$ , поверхня магнітного  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  стає позитивно зарядженою на користь адсорбції КЧ88 в аніонній формі. Таким чином, при зменшенні  $\text{pH}$  поверхня адсорбента більш позитивно заряджена, результатом чого є сильніше притягання між магнітним  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  і КЧ88. З іншого боку, у міру збільшення  $\text{pH}$  розчину, кількість позитивно заряджених місць зменшується і тим самим поглинання КЧ88 зменшується. Крім того, коли  $\text{pH}$  розчину вище  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ , поверхня магнітного  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  стає більш негативно заряджена і

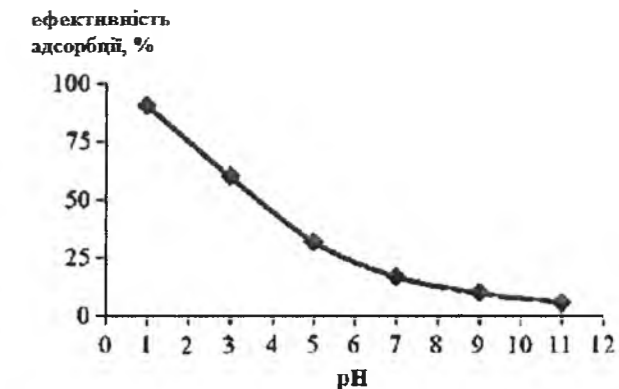


Рис. 15. Вплив  $\text{pH}$  на видалення РС5 на  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (мас. адсорбенту 0,03 г, початкова концентрація барвника 50 мг/л, об'єм розчину барвника 10 мл,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 10$  хв.).

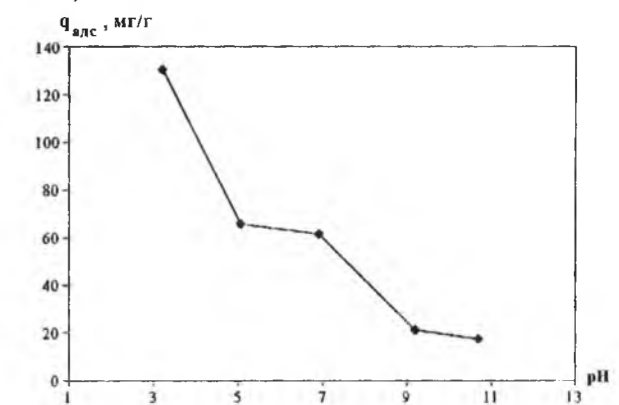


Рис. 16. Вплив  $\text{pH}$  розчину барвника на адсорбцію КЧ88 на магнітному  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (умови експерименту:  $C(\text{КЧ88}) = 20 \text{ мг/л}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ) [5].

електростатичне відштовхування перешкоджає адсорбції аніонів барвника.

#### Висновки

Аналіз літературних джерел довів, що шпінельні оксидні наноматеріали є перспективними адсорбентами для видалення органічних барвників із стічних вод. Ці матеріали мають високу хімічну стійкість, термічну стабільність і міцність, а, отже, більш тривалий час життя, на відміну від традиційних адсорбентів (вуглецю, скла чи полімерних матеріалів). Дослідження кінетики адсорбції вказує на те, що механізм адсорбції залежить від природи адсорбата і адсорбенту. Враховуючи експериментальні дані, можна зробити висновок, що на адсорбційну ємність шпінельних феритів та алюмінатів впливає як розподіл катіонів між А- і В-позиціями, так і початкове значення  $\text{pH}$  розчину, доза адсорбента та вихідна концентрація органічного барвника.

Татарчук Т.Р. – член-кореспондент Академії наук України, канд. іст. хімічних наук, доцент кафедри неорганічної і фізичної хімії  
Палійчук П.Д. – магістр.

- [1] A.H. Hawari, C.N. Mulligan, *Process Biochem.* 41, 187 (2006).
- [2] V. Dulman, S.M. Cu-Man, J. Hazard. Mater. 162, 1457 (2009).
- [3] B. Ismail, S.T. Hussain, S. Akram, *Chemical Engineering Journal* 219, 395 (2013).
- [4] S. Hashemian, M. Salimi, *Chemical Engineering Journal* 188, 57 (2012).
- [5] I. Khosravi, M. Eftekhari, *Powder Technology* 250, 147 (2013).
- [6] L. Wang, J. Li, Y. Wang, L. Zhao, Q. Jiang, *Chemical Engineering Journal* 181–182, 72 (2012).
- [7] W. Konicki, D. Sibera, E. Mijowska, Z. Lendzion-Bielun, U. Narkiewicz, *J. of Colloid and Interface Sci.* 398, 152 (2013).
- [8] M. Iram, C. Guo, Y. Guan, A. Ishfaq, H. Liu, *J. Hazard. Mater.* 181, 1039 (2010).
- [9] J. Ma, Y. Jia, Y. Jing, Y. Yao, J. Sun, *Dyes and Pigments* 93, 1441 (2012).
- [10] E. Guibal, J. Roussy, *J. React. Funct. Polym.* 67, 33 (2007).
- [11] B.H. Hameed, A.A. Ahmad, N. Aziz, *Chem. Eng. J.* 133 (1–3), 195 (2007).
- [12] J. Chen, L. Zhu, *Chemosphere* 65, 1249 (2006).
- [13] M. Muthukumar, N. Selvakumar, *Dyes and Pigments* 62, 221 (2004).
- [14] R. Sary, A. Hafez, M. Khedr, A. El-Hassanin, *Desalination* 212, 165 (2007).
- [15] V.K. Gupta, R. Jain, S. Varshney, *J. Colloid Interface Sci.* 312 (2), 292 (2007).
- [16] L. Gomes, D.W. Miwa, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, *J. Braz. Chem. Soc.* 22 (7), 223 (2011).
- [17] P. Chulhwan, Y. Lee, T.H. Kim, B. Lee, J. Lee, S. Kim, *J. Microbiol. Biotechnol.* 14 (6), 1190 (2004).
- [18] Y. Fu, T. Viraraghavan, *Bioresour. Technol.* 79 (3), 251 (2001).
- [19] W.X. Chen, W.Y. Lu, Y.Y. Yao, M.H. Xu, *Environ. Sci. Technol.* 41, 6240 (2007).
- [20] J. Fernandez, J. Kiwi, C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla, *J. Photochem. Photobiol. A* 151, 213 (2002).
- [21] M. Arami, N.Y. Limaee, N.M. Mahmoodi, N.S. Tabrizi, *J. Colloid Interface Sci.* 288, 371 (2005).
- [22] S. Chakraborty, M.K. Purkait, S. Dasgupta, S. De, J.K. Basu, *Sep. Purif. Technol.* 31, 141 (2003).
- [23] M.K. Purkait, S. Dasgupta, S. De, *Sep. Purif. Technol.* 37, 81 (2004).
- [24] P. Cooper, *Society of Dyers and Colorists* (Alden Press, Oxford, 1995).
- [25] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 66, 792 (2011).
- [26] N. Nasuha, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 166, 783 (2011).
- [27] A.B. Albadrin, C. Mangwandi, A.H. Al-Muhtaseb, G.M. Walker, S.J. K. Allen, *Chem. Eng. J.* 179, 193 (2011).
- [28] O.O. Kehinde, T.A. Oluwatoyin, O.O. Aderonke, *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* 3, 360 (2009).
- [29] Ö. Mahmut, S.I. Ayhan, *J. Process Biochem.* 40, 565 (2005).
- [30] L. Piyawan, N. Woranan, T. Paitip, *J. Environ. Manag.* 90, 912 (2009).
- [31] M.E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, *J. Hazard. Mater.* 141, 77 (2007).
- [32] H. Wang, Y. Shen, C. Shen, Y. Wen, H. Li, *Desalination* 284, 122 (2012).
- [33] K.A. Tan, N. Morad, T.T. Teng, I. Norli, P. Panneerselvam, *APCBEE Proc.* 1, 83 (2012).
- [34] J.H. Park, I. Jang, B. Kwon, S.C. Jang, S.G. Oh, *Mater. Res. Bull.* 48, 469 (2013).
- [35] M.J. Iqbal, B. Ismail, C. Rentenberger, H. Ipser, *Mater. Res. Bull.* 46, 2271 (2011).
- [36] T. Tatarchuk, *Ekologia I Technica* 22 (2), 70 (2014).
- [37] K.S. Stefansk, M. Nowacka, A.K. Radzimska, T. Jesionowski, *Dyes and Pigments* 94, 338 (2012).
- [38] D.A. Fungaro, M. Yamaur, T.E.M. Carvalho *J. At. Mol. Sci.*, 2, 305 (2011).
- [39] N. Buvanewari, C. Kannan, *J. Environ. Sci. Eng.* 52, 361 (2010).
- [40] X.Y. Hou, J. Feng, X.H. Liu, Y.M. Ren, Z.J. Fan, M.L. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* 353, 524 (2011).
- [41] L. Ai, Y. Zhou, J. Jiang, *Desalination* 266, 72 (2011).
- [42] L. Zhou, C. Gao, W. Xu, *ACS Appl. Mater. Interface* 2, 1483 (2010).
- [43] B. Zargar, H. Parham, A. Hatamie, *Chemosphere* 76, 554 (2009).
- [44] Д.А. Баранов, С.П. Губин, *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии* 1(1-2), 129 (2009).
- [45] J. Jing, M.Y. Yan, *Mater. Lett.* 61, 4276 (2007).
- [46] Y. Ji, P. Juan, L. Kaicheng, G. Rui, X. Dianliang, J. Jinping, *J. Hazard. Mater.* 143, 379 (2007).
- [47] L. Shuangshuang, C. Xuegang, Y. Ying, Y. Suhang, C. Jipeng, X. Meisheng, *J. Hazard. Mater.* 171, 634 (2007).
- [48] Q.Y. Gui, H. Bing, T.S. Zheng, M.Y. Le, Y.W. Xiu, *Dyes and Pigments* 55, 9 (2002).
- [49] V. Sepelak, K.D. Becker, *Mater. Sci. Eng. A.* 861, 375 (2004).
- [50] R.A. Candeia, M.A.F. Souza, M.I.B. Bernardi, S.C. Maestrelli, I.M.G. Santos, A.G. Souza, *Mat. Res. Bull.*, 41, 183 (2006).
- [51] L. Zhang, Y. Wu., *Journal of Nanomaterials* 2013, Article ID 640940 (2013).
- [52] E. Girgis, M. Wahsh, A. Othman, L. Bandhu, K.V. Rao, *Nanoscale Research Letters* 6, 460 (2011).
- [53] M.L. Esteves, A. Cortes, M.T. Lugo, C. Rinaldi, *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 3061 (2009).
- [54] M. Barale, G. Lefuvre, F. Carrette, H. Catalette, M. Fudoroff, G. Cote, *J. Colloid Interface Sci.* 328, 34 (2008).
- [55] J. Vicente, J.D.G. Duran, A.V. Delgado, *Colloid Surf. A.* 195, 181 (2001).

- [56] R.C. Plaza, J. de Vicente, S. Gomez-Lopera, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.* 242, 306 (2001).

T.R. Tatarchuk, N.D. Paliychuk

## Adsorption Properties of Spinel Nanosorbents

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,  
e-mail: tatar\_ch@inbox.ru*

This review analyzes the current state of research in the field of spinel nanosorbent. The influence of the synthesis method (chemical co-precipitation, sol-gel method, hydrothermal method) on the structure and morphology of the nanoparticles (based on scanning and transmission electron microscopy) was considered. The adsorption properties of spinel aluminates and ferrites in relation to common synthetic organic dyes: methylene blue, reactive blue 5, Congo red, acid red 88, acid blue cyanine was described. The influence of initial dye concentration, amount of adsorbent, the pH at adsorption capacity of the magnetic spinel nanosorbents was considered and grounded electrostatic adsorption mechanism.

**Keywords:** adsorption, spinel, magnesium aluminate, ferrite, adsorbent, dye.

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

Б.П. Волочанська

## Методи вимірювання теплоємності кристалів (Огляд)

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [bvolochanska@i.ua](mailto:bvolochanska@i.ua)

Представлено аналіз основних методів вимірювання теплоємності твердих тіл та наведено схеми конструкцій установок для впровадження цих методів. Подано загальні теоретичні та емпіричні формули, що дозволяють кількісно оцінити величину теплоємності, використовуючи дані методики. Оцінено точність вимірювання для описаних методів та проаналізовані причини виникнення похибок при вимірюванні.

**Ключові слова:** теплоємність, методи вимірювання, кристали.

Стаття поступила до редакції 07.02.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### ЗМІСТ

#### Вступ

#### I. Теорія теплоємності

##### 1.1. Класична модель Дюлонга та Пті

##### 1.2. Квантова теорія

##### 1.2.1. Модель Ейнштейна

##### 1.2.2. Модель Дебая

#### II. Абсолютні калориметричні методи

##### 2.1. Вимірювання теплоємності при низьких температурах

##### 2.2. Метод змішування

##### 2.3. Метод контактної тепломіри

##### 2.4. Універсальна теплофізична низькотемпературна установка (УУНТ)

##### 2.5. Адіабатний кріостат анероїдного типу

##### 2.6. Повністю автоматизована теплофізична установка БКТ-3

##### 2.7. Вимірювання теплоємності за допомогою водяного калориметра

##### 2.8. Вимірювання теплоємності за допомогою вакуумного ізольованого калориметра

##### 2.9. Визначення питомої теплоємності на рухомому плоскому джерелі

#### III. Порівняльні калориметричні методи

##### 3.1. Метод охолодження

##### 3.2. Метод термічного аналізу

##### 3.3. Термоаналітичний комплекс для вивчення термодинамічних властивостей речовин

##### 3.4. Диференціальний скануючий калориметр теплового потоку типу DSC204F1

##### 3.5. Метод порівняння швидкостей охолодження зразків

##### 3.6. Двокомірковий диференціальний скануючий калориметр

##### 3.7. Трикомірковий диференціальний скануючий калориметр

#### Висновки

#### Література

## Вступ

Для передбачення властивостей матеріалу необхідно володіти певним набором відомостей про його характеристики. Такі важливі співвідношення як термодинамічні функції, що несуть інформацію про термічні властивості системи, тісно пов'язані із теплоємністю. Теплоємність містить вичерпні відомості про калоричні властивості системи. Зміни монотонності графіка залежності теплоємності від температури свідчать про структурні зміни у твердому тілі. Оскільки структура кристалічної ґратки твердого тіла задає характер коливання її вузлів, то вона і визначає теплоємність кристала. Також дослідження температурної залежності теплоємності залишається унікальним методом ідентифікації фазового переходу другого роду, що не виявляє себе ні тепловим ефектом, ні зміною об'єму, а тільки стрибкоподібною зміною теплоємності біля точки переходу [1]. Особливої уваги заслуговує такий параметр як питома теплоємність. Питома теплоємність матеріалів визначає їх кінцеву функціональність. Від неї залежать такі важливі характеристики як теплопровідність та власне здатність утримувати надане тепло.

Вимірювання теплоємності стало надійним підґрунтям для сучасної квантової фізики, оскільки класична наука була не в змозі пояснити наявні експериментальні результати [2]. Проте, і тут науковці зіткнулись із певними труднощами. Головним завданням експериментаторів постало забезпечення точності вимірювань  $\Delta T$ . Це зумовлено тим, що сама ця величина входить у формулу для визначення теплоємності ( $c = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ ).

Сучасні методи дозволяють вимірювати невелику різницю температур з точністю до 0,001°. При вимірюванні  $\Delta Q$  досягнути точності важко внаслідок втрат або підведення не врахованого тепла. Видозмінюючи калориметричні методи вимірювання  $\Delta Q$ , можна зменшувати похибку. Існує велике різноманіття калориметрів, які відрізняються за своєю будовою і принципом дії. Всі ці установки сконструйовані з метою мінімізувати теплообмін досліджуваних речовин із навколишнім середовищем.

Відомі абсолютні та порівняльні калориметричні методи для вимірювання теплоємності кристалів. У першому випадку для отримання результату знадобиться тільки досліджуваний зразок. Дослідження залежності зміни температури при нагріванні або охолодженні з часом дозволяє, з використанням математичних та графічних прийомів, знаходити значення теплоємності твердого тіла. При використанні порівняльних калориметричних методів виникає потреба проводити вимірювання для кристала, теплоємність якого необхідно знайти, та зразка з відомими характеристиками. Співставлення отриманих значень дає величину теплоємності для досліджуваного кристалу.

При використанні більшості методів отримують не готовий результат, а графік залежності температури від часу. Для отримання значення теплоємності необхідно застосовувати математичні прийоми. Така процедура складніша, що може стати причиною збільшення похибки експерименту. Перевагою даних методів є альтернативна можливість використання персонального комп'ютера. Це дещо прискорює процедуру і зменшує вплив людського фактору при обробці результатів. Повністю автоматизованими є універсальна теплофізична низькотемпературна установка (УУНТ), адіабатний кріостат анероїдного типу, теплофізична установка БКТ-3, автоматизований термоаналітичний комплекс АТКПТМ та диференціальний скануючий калориметр теплового потоку DSK204F1. Перевага їх в тому, що адіабатичність умов підтримується і контролюється за допомогою сучасної комп'ютерної техніки. Також важливим є факт, що похибка при таких вимірюваннях не перевищує 3%. На особливу увагу заслуговує автоматизований термоаналітичний комплекс АТКПТМ, програмне забезпечення якого передбачає виведення результатів вимірювань у вигляді графіків температурних залежностей чи поліномів. Також ця установка не обмежується вимірюванням тільки теплоємності, а дозволяє також проводити розрахунок ентальпії фізичних і хімічних перетворень.

## I. Теорія теплоємності

### 1.1. Класична модель Дюлонга та Пті

З класичної точки зору внутрішня енергія твердого тіла визначається в основному коливанням атомів у вузлах кристалічної ґратки. За цією моделлю тверде тіло розглядається як сукупність гармонічних осциляторів. За теоремою про рівнорозподіл енергії по ступенях вільності на кожний осцилятор припадає енергія  $kT$ . В одному молі твердого тіла таких осциляторів  $3 \cdot N_A$ , тому що з кожним атомом (молекулою) твердого тіла можна зв'язати три незалежні осцилятори, які здійснюють коливання вздовж трьох взаємно перпендикулярних осей. Тому внутрішня енергія  $U$  моль твердого тіла

$$U_M = 3 \cdot N_A \cdot kT = 3 \cdot RT \quad (1)$$

звідси молярна теплоємність за сталого об'єму

$$C_V^M = \frac{dU_M}{dt} = 3 \cdot R \quad (2)$$

Таким чином, молярна теплоємність твердих тіл  $C_V^M = 3 \cdot R$  й не залежить від температури.

Такий висновок, по-перше, суперечить третьому принципу термодинаміки (теоремі Нернста), по-друге не відповідає дослідним фактам. В дослідях виявлено, що за умови  $T \rightarrow 0$  питома молярна теплоємність зменшується за законом  $C_V^M \sim T^3$ . [3]

Закон Дюлонга і Пті приблизно виконується для багатьох твердих тіл при близьких до кімнатної та

вищих температурах, проте зовсім не пояснює зменшення теплоємності при зниженні температури. Це пов'язано з тим, що в рамках класичної теорії здійснюється тільки загальний підрахунок числа ступенів вільності частинок, без диференціації їх відносно частоти коливань. [4]

### 1.2. Квантова теорія

Класична теорія теплоємності неспроможна пояснити її залежність від температури тіла, його природи та стану. Квантова механіка дає вичерпне обґрунтування. Основна ідея цієї теорії – квантування енергії атомів і молекул тіл. Вона ґрунтується на обчисленні статистичної суми системи ферміонів і бозонів (з урахуванням їх квантової статистики і закону дисперсії).

#### 1.2.1. Модель Ейнштейна

При розрахунку  $C_V^M(T)$  Ейнштейн вирахував квантову природу осциляторів. В цьому випадку середня енергія одного осцилятора становить

$$\langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \quad (3)$$

де  $\varepsilon_0 = \frac{h\omega}{2}$  – енергія квантового осцилятора за нескінченно низької температури,  $\varepsilon = h\omega$  – енергія кванту, що випромінюється чи поглинається внаслідок переходів між коливальними рівнями гармонічного осцилятора. Для молярної теплоємності в межах цієї моделі отримуємо:

$$C_V^M = \frac{3 \cdot R \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left( e^{\varepsilon/kT} - 1 \right)^2} \quad (4)$$

За моделлю Ейнштейна  $C_V^M \rightarrow 3R$ , якщо  $T \rightarrow \infty$ ;  $C_V^M \rightarrow 0$ , якщо  $T \rightarrow 0$ .

Але за низьких температур  $C_V^M$  не пропорційна  $T^3$ . [3]

Отже модель Ейнштейна не описує всіх процесів, які відбуваються в твердих тілах. В реальному кристалі фонони можуть мати різні енергетичні стани, а отже і частоти. Результати, отримані за цією теорією, виявляються близькими до реальних значень для алмазу. Проте, модель Ейнштейна довела застосовність квантових представлень до процесів, які не могла пояснити класична теорія [5].

#### 1.2.2. Модель Дебая

На базі теорії, розвинутої Ейнштейном, нідерландський вчений Петер Дебай запропонував власну модель для визначення теплоємності при низьких температурах. В її основу покладено умови існування стоячих хвиль в твердому тілі. При цьому було враховано квантову природу елементарних осциляторів й використано вираз (3). Тверде тіло представлено у вигляді ізотропного пружного середовища, що коливається у скінченному інтервалі

частот від нуля до  $\nu_{max} = \frac{k\Theta}{h}$ . Для молярної теплоємності твердого тіла  $C_V^M$  Дебай отримав вираз:

$$C_V^M = 9R \cdot \Theta_D^3 \cdot \frac{d}{dT} \left[ \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \cdot \int_0^{x_m} \frac{x^3 \cdot dx}{e^x - 1} \right] \quad (5)$$

В цій формулі  $\Theta_D = \frac{h\omega_{max}}{k}$  – температура Дебая.

$x = \frac{h\omega}{kT}$ ;  $x_m = \frac{h\omega_m}{kT}$ ,  $\omega_{max}$  – максимальна частота елементарних Дебаєвських осциляторів.

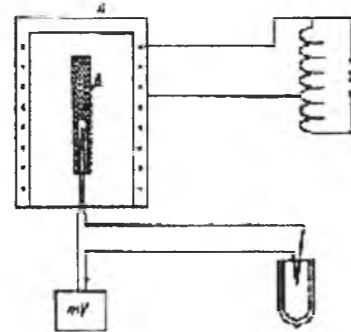


Рис. 1. Схема установки для реалізації вимірювань згідно моделі Дебая.

Схему установки подано на рис.1. Зразки мають форму циліндрів висотою 30 мм та діаметром 5 мм з висвердленим з одного торця каналом для термопар. Зразки насаджуються безпосередньо на термопару. Термоелектрорушійна сила (е.р.с.) вимірюється мілівольтметром. Нагрівач підключено до ЛАТР-у, за допомогою якого на нагрівач подається необхідна напруга. Після нагрівання зразка до  $\sim 400$  °С його виводять з нагрівача, опускаючи тримач з термопарою. Нагрітий зразок охолоджується в нерухомому повітрі, температура якого  $T_0$ , до температури  $\sim 100$  °С. Через кожні 10-15 сек. вимірюють е.р.с. термопар. З графіка визначають відповідні температури досліджуваного зразка  $T$ . З отриманих в досліді даних будують залежності  $\ln(T - T_0) = f(T)$ . Одержані криві розбивають на прямолінійні відрізки. Для кожного з таких відрізків визначають  $tg\varphi$  і знаходять значення теплоємності зразка при різних температурах за формулою  $c_2 = \frac{c_1 \cdot m_1 \cdot tg\varphi_1}{m_2 \cdot tg\varphi_2}$ , матеріал еталонного зразка вибирають так, щоб теплоємність  $c_1$  була відомою.

При цьому слід мати на увазі, що значення  $c_1$  та  $c_2$  теплоємностей відповідають однаковим температурам [3].

Теорія Дебая якісно і кількісно передає хід залежності теплоємності від температури кристалів, а також встановлює зв'язок між тепловими і пружними властивостями твердих тіл. важливо також враховувати, що ця теорія враховує лише коливання у вузлах кристалічної ґратки, тобто дає лише

ґраткову теплоємність.

## II. Абсолютні калориметричні методи

### 2.1. Вимірювання теплоємності при низьких температурах

Розглянемо схему одного з калориметрів, які часто використовуються при вимірюванні теплоємності (переважно при низьких температурах). Калориметр (рис. 2) – це зразок з досліджуваної речовини  $A$ , оточений оболонкою  $B$ , на якій намотано електричний нагрівник  $R$ , що є водночас термометром опору, який контактує зі зразком. Роль оболонки зводиться до теплової ізоляції від навколишнього середовища шляхом розрідження до високого вакууму об'єму  $C$ . Підвішування зразка на металевих нитках  $D$ , які служать також струмовводами, не повинне порушувати цієї ізоляції.

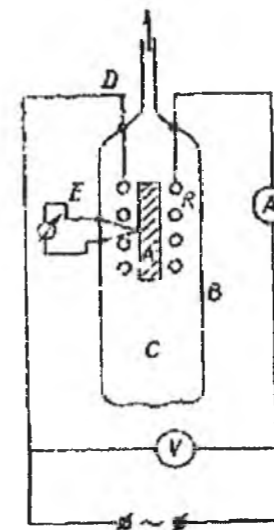


Рис. 2. Прилад для вимірювання теплоємності при низьких температурах.

У такому ідеальному калориметрі вимірювання зводиться до простих операцій. Не створюючи вакууму всередині калориметра, зразок поміщають у термостат (електрична піч, посудина з рідиною, яка має постійну температуру тощо), доводять до заданої температури і вакуумізують його. Потім через нагрівник протягом певного часу (точно виміряного) пропускають електричний струм, вимірюючи при цьому різницю потенціалів на його кінцях і силу струму в ньому. Визначивши підвищення температури, можна обчислити теплоємність зразка.

Оболонка не забезпечує повної теплової ізоляції калориметра, внаслідок чого відбувається теплообмін через підвідні провідники  $D$  і термопар  $E$ . У зв'язку з цим, при вимірюванні теплоємності ще до вмикання струму знімають криву залежності температури  $T$  калориметра від часу  $\tau$ .

На кривій (рис. 3) цьому етапу відповідає ділянка  $AB$ . У певний момент часу  $\tau = \tau_0$  вмикають нагрівник, не припиняючи спостереження за зміною

температури  $T$  з часом  $\tau$ . Після цього температура калориметра змінюватиметься швидше. Цьому періоду відповідає ділянка  $BC$ . Через час  $\tau$  після вимкнення температура калориметра почне знижуватися (ділянка  $CD$ ).

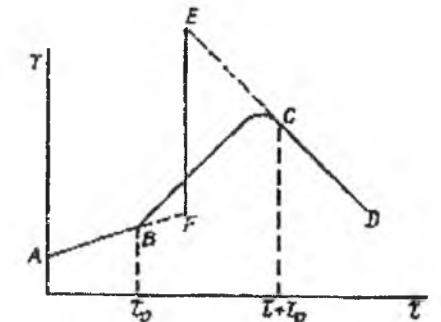


Рис. 3. Зміна температури в калориметрі нагрівника.

Користуючись даною кривою, можна обчислити дійсне значення зміни температури  $\Delta T$ , спричинене підведенням тепла до калориметра. Для цього прямі  $AB$  і  $CD$  продовжують (рис. 3) штриховою лінією і з'єднують їх вертикальною прямою, що проходить через точку ділянки  $BC$ , яка відповідає половині виміряної різниці температур у період між умиканням і вимкненням нагрівника. Довжина цієї вертикальної прямої  $EF$  і є дійсним значенням  $\Delta T$ .

Нарешті, можна включити диференціальну термопару, один контакт якої розміщений на зразку, другий – у зовнішньому середовищі. Покази її відповідатимуть різниці температур за умови якісного градування термопар.[6]

### 2.2. Метод змішування

Визначення питомої теплоємності речовини методом змішування ґрунтується на термодинамічному принципі, за яким тіла при контакті обмінюються теплом до моменту досягнення однакової температури.

Для визначення питомої теплоємності твердого тіла його нагрівають у спеціальному нагрівнику та занурюють у калориметр з холодною водою. Тоді питома теплоємність даного тіла може бути визначена з наступного співвідношення:

$$c = \frac{(m_1 c_1 + m_2 c_2 + 0,46V)(T - T_2)}{m(T_1 - T)}$$

де  $m$  – маса тіла;  $T_1$  – початкова температура;  $T$  – його кінцева температура;  $m_1$  – маса води в калориметрі;  $T_2$  – її температура до експерименту;  $c_1$  – її питома теплоємність;  $m_2$  – маса калориметра з мішалкою;  $c_2$  – питома теплоємність калориметра з мішалкою;  $0,46 V$  – водяний еквівалент термометра ( $V$  – об'єм зануреного термометра).

Для визначення питомої теплоємності твердого



тіла методом змішування використовують прилад Реньо (рис. 4).

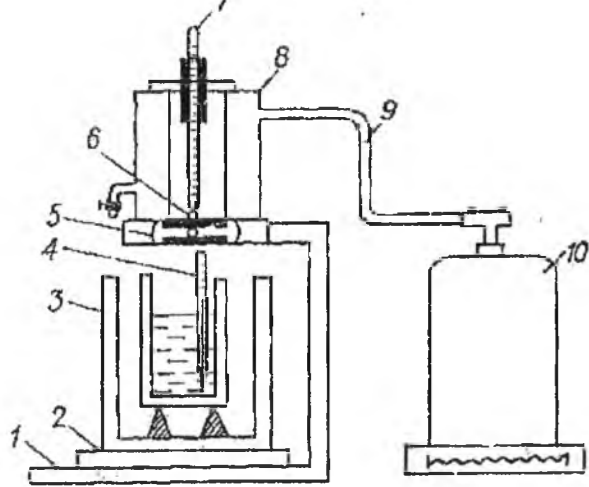


Рис. 4. Схематичне зображення приладу Реньо: 1 – кронштейн; 2 – підкладка; 3 – зовнішня посудина калориметра.

Для вимірювання наливають воду в пароутворювач і вмикають електроплитку II. На технічних терезах зважують тіло з точністю до 0,1 г (якщо температуру можна виміряти з точністю до 0,03°, то й тіло зважують до 0,01 г), занурюють його в нагрівник і вставляють термометр 7. Після цього зважують пустий калориметр з мішалкою  $m_2$  і з водою  $m_1$ . При температурі в нагрівнику вище 80 С термометром 4 визначають початкову температуру води і калориметра  $T_2$ , термометром 7 – початкову температуру нагрітого тіла  $T_1$ . Зануривши тіло в калориметр, через певний час фіксують рівноважну температуру системи вода–тіло калориметр  $T$ . [6]

### 2.3. Метод контактного тепломіра

Точне визначення питомої теплоємності викликає деякі труднощі внаслідок неминучого теплообміну досліджуваної речовини в калориметрі з навколишнім середовищем. Використання контактного тепломіра дозволяє уникнути цієї проблеми. Його схема подана на рис. 5. До складу установки входять: блок вимірювальний, блок живлення й регулювання, електровимірювальний прилад Ф136.

Зразок 3 розміщується усередині металевого стакана С і монотонно розігрівається разом із ним за рахунок тепла, що безперервно надходить до стакана через тепломір Т від основи О з нагрівачем Н. Під монотонним тепловим режимом розуміється розігрів або охолодження тіл у широкому інтервалі зміни температури, за умови, що в усіх точках системи температура за однаковий час змінюється на однакову величину.

Тепло повинно надходити до стакана С і зразка 3 тільки від основи О з нагрівачем Н через тепломір Т. Тому відкриті ділянки поверхні стакана С відділені від середовища адіабатною оболонкою (пристроєм

примусової компенсації теплових утрат). Адіабатна оболонка А являє собою металевий ковпак з електричним нагрівачем Н. Замкнута повітряна порожнина між оболонкою А і стаканом С має великий тепловий опір. Автоматичний позиційний регулятор за допомогою нагрівача Н і диференціальної термопари, що вимірює різницю температур оболонки А і стакана С, примусово підтримує нульовий перепад температури між оболонкою А і стаканом С і тим самим забезпечує відсутність теплового потоку на відкритих поверхнях склянки.

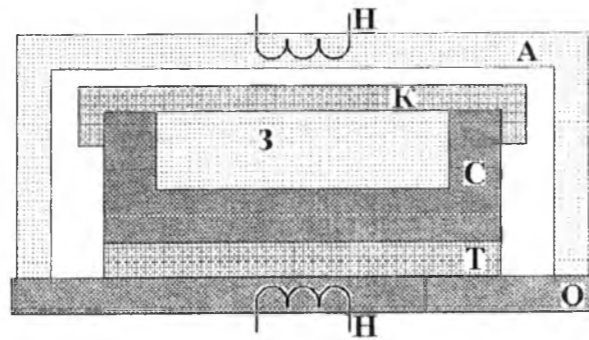


Рис. 5. Схема контактної тепломіра.

О – основа з нагрівачем Н; Т – тонка пластинка-тепломір; С – стакан металевий; З – зразок, питома теплоємність речовини якого вимірюється; К – кришка; А – адіабатна оболонка з нагрівачем-компенсатором Н.

Тепловий потік  $Q$  від основи О через тонку пластинку-тепломір Т надходить до стакана і зразка 3. Тепломір Т розігрівається в досліді разом із зразком і стаканом і має в порівнянні з ними нехтовно малу теплоємність. Різниця температур між нижньою і верхньою поверхнею тепломіра вимірюється термопарою.

Для вимірювання часу запізнювання  $\tau$  між не показаним на рис. 5 масивним металевим корпусом приладу і стаканом С, а також між корпусом і основою О монтується дві строго однакові за характеристиками термопари, і в досліді безпосередньо реєструється час запізнювання показань термопари стакана відносно термопари основи.

Електровимірювальний прилад Ф136 використовується як нуль-гальванометр у потенціометрі. Потенціометр розрахований на певні значення термо-е.р.с., що відповідають фіксованим рівням температур від  $-125^{\circ}\text{C}$  до  $400^{\circ}\text{C}$  через  $25^{\circ}\text{C}$ . [6]

### 2.4. Універсальна теплофізична низькотемпературна установка (УНТ)

Прилад являє собою адіабатичний вакуумний калориметр з автоматичною системою підтримки адіабатичності умов вимірювань. Він складається з п'яти основних блоків: калориметричної установки, вакуумної системи підтримки адіабатичності умов

вимірювань, блоку електровимірювальних схем, системи заливки рідкого гелію та збору газоподібного гелію. Схема калориметричного пристрою представлена на рис. 6.

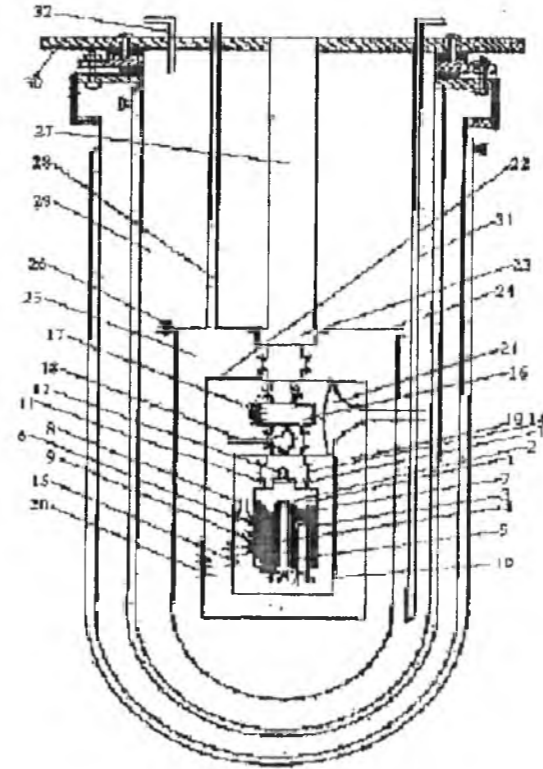


Рис. 6. Калориметричний пристрій установки УНТ:

1 - платинова калориметрична ампула (внутрішній об'єм  $8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ ); 2 і 3 - капсули для розміщення термометрів опору; 4 - платиновий і 5 - германієві термометри опору; 6 - хрестовина з платинових пластин для поліпшення теплообміну в ампулі і закріплення капсул (2) і (3); 7 - кишеньки на кришці, дні і бічній поверхні ампули для розміщення в них снаїв мідь-константової термопари (8); 9 - нагрівач ампули; 10 - екран стеження; 11 - шийка ампули з підпаяною до нього кришкою з мідним капіляром (12); 13 - гачки; 14 - капронові нитки; 15 - нагрівач екрану стеження; 16 - кільце і 17 - нагрівач кільця стеження екрану; 18 - мідь - константова термопара; 19 - термостатуючий екран, 20 - нагрівач термостатуючого екрану; 21 - мідь - константова термопара; 22 - кришка термостатуючого екрану; 23 - "холодне кільце"; 24 - кришка і 25 - стакан вакуумної камери, з'єднані вакуумоплотном за допомогою тефлонової прокладки і затискних болтів (26); 27 і 28 - трубки для вакуумування камери і розміщення електропровідних проводів; 29 - кріостат з розподільною кришкою (30); 31 - сифон для заливання рідкого гелію і 32 - трубка для виходу газоподібного гелію.

Адіабатичність умов вимірювань забезпечувалася створенням у вакуумній камері калориметричного

пристрою вакууму від  $7 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-5}$  Па і автоматичним підтриманням нульової або близької до нуля різниці температур між калориметричною ампулою і екраном стеження, екраном екрану і кільцем екрану стеження з похибкою  $5 \cdot 10^{-5}$  і  $5 \cdot 10^{-4}$  К відповідно, а також постійної різниці температур між екраном стеження і термостатуючим екраном з похибкою  $5 \cdot 10^{-3}$  К.

Температуру вимірюють платиновим (типу ТСПН - 4В) і германієвим (типу ТГС - 2) термометрами опору, виготовленими і прокаліброваними у ВНИИФТРИ Комітету стандартів СМ СРСР. Опір термометрів, силу струму в ланцюзі нагрівача ампули і падіння напруги в ньому вимірюють потенціометричним методом приладами Р - 348 і Р - 345 класів точності 0,002 і 0,003 відповідно. Для розрахунку температури по опору платинового термометра використовують таблицю ССТ - 68 (МПТШ - 68), а по опору германієвого термометра – градувальну таблицю, наведену в паспорті термометра. Час вимірювали друкуючим хронографом типу 21-372 II з похибкою 0,002 с. В якості холодоагентів застосовують рідкі азот і гелій. Калориметр калібрують електричним струмом.

Автори [12] зазначили, що теплоємність калориметричної ампули, наповненої гелієм до тиску 5 кПа при температурі близько 300 К, плавно збільшується від 0,0280 до 4,420 Дж/К в області від 7 до 330 К. Середньоквадратичне відхилення експериментальних точок  $C_k$  від усереднюючої кривої  $C_k = f(T)$  становить в інтервалі 10 - 30 К  $\pm 0,55\%$ , 30-100 К –  $\pm 0,07$ , і 100-330 К –  $\pm 0,02\%$ . Для перевірки надійності роботи установки вимірюєна теплоємність зразка синтетичного корунду, приготованого в Свердловській філії ВНДІ Метрології ім. Д.І. Менделєєва, в області 10-330 К. Отримані значення узгоджуються з паспортними і літературними даними в межах 1% в інтервалі 7-30 К і 0,2% в інтервалі 30-330 К. [7]

### 2.5. Адіабатичний кріостат анероїдного типу

Розглянемо кріостат, повністю виготовлений з металу (рис. 7). У зібраному вигляді він підвішений до кришки так, що за допомогою блоку його можна виймати з вакуумної сорочки для завантаження зразка. Основне призначення калориметричної системи полягає в тому, щоб забезпечувалася можливість підтримувати калориметричну посудину із зразком при будь-якій бажаній температурі від 4 до 350 К в умовах абсолютної теплової ізоляції і щоб енергія у формі теплоти (далі теплота) не витрачалася і не передавалася калориметричній посудині (за винятком теплоти, що виділяється калориметричним нагрівачем в ході експерименту).

Два хромовані мідні резервуари, заповнені рідким азотом і рідким гелієм, забезпечують низькотемпературний тепловий стік. Калориметр, тобто контейнер для зразка, підвішений до блоку на шовковому шнурку, а навколишня адіабатна оболонка підвішена до гелієвого резервуару на трьох

фіксує шовкових нитках. Блок використовується для приведення коаксіальних конусів калориметра, адіабатної оболонки і нижнього резервуара в прямий тепловий контакт, що створює можливість охолодження калориметра і оболонки. Після досягнення бажаної робочої температури тепловий контакт порушується при опусканні калориметра і адіабатної оболонки. У ході підготовки до вимірювань встановлюються адіабатичні умови.

Перенесення теплоти газом виключається шляхом підтримки високого вакууму (0,13 мПа). Хромовані мідні радіаційні екрани усередині простору, що оточує калориметр, служать не тільки для захисту охолоджувача від додаткового випаровування, але і для встановлення зон однорідних і поступово спадаючих температур.

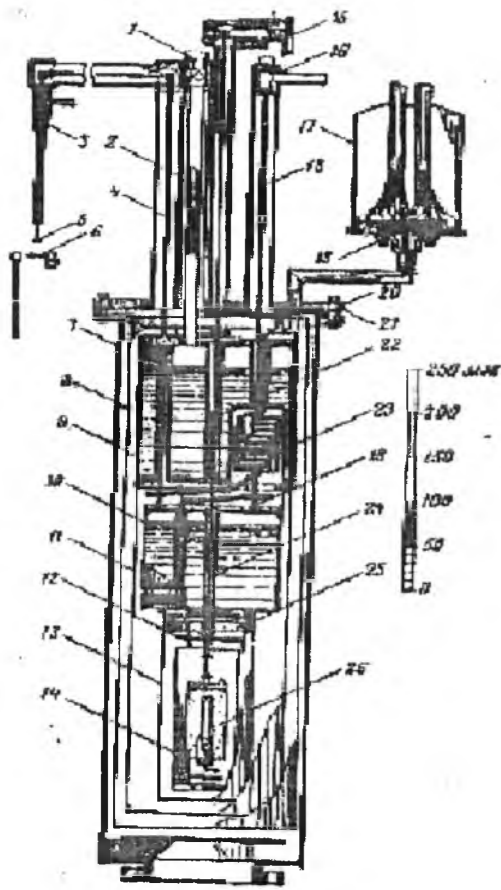


Рис. 7. Схема кріостата анероїдного типу для низькотемпературної адіабатичної калориметрії.

Підвісні з'єднання, виготовлені з матеріалів із низькою теплопровідністю (наприклад, дріт з нержавіючої сталі, що підтримує верхній резервуар, і шовковий шнур, що підтримує нижній резервуар, адіабатична оболонка і калориметр), також знижують теплопереток. У калориметрі цієї конструкції потрібно вжити особливі запобіжні заходи для зменшення теплопровідності вздовж підвідних проводів, які проходять в кріостат через

перфорований люцитовий диск, покритий мастикою ап'езон-В. Ці дроти знаходяться в тепловому контакті з резервуаром рідкого азоту і економайзером, який служить теплообмінником. У теплообміннику потік газоподібного гелію поглинає більшу частину теплоти, що поступає по дротах. Таким чином запобігають додатковому випаровуванню рідкого гелію. Потім дроти кріпляться до нижнього резервуару, звідки вони підводяться до "плаваючого" кільця, яке за допомогою електричного нагрівача може підтримуватися при тій же температурі, що і адіабатична оболонка з калориметром. У вакуумному просторі в проміжках між усіма перерахованими вище контактами для збільшення довжини провідників пучок проводів зроблений у вигляді петлі. Для остаточного термостатування дроти (перш ніж вони доходять до калориметра) поміщають в гвинтову проточку циліндричної частини адіабатичної оболонки, розташованої нижче спіралі нагрівача.

Після встановлення адіабатичних умов рівноважна температура зразка вимірюється платиновим термометром опорю, що міститься в платиновій гільзі, поміщеній в калориметричну посудину. Потім до калориметра і зразка підводиться електрична енергія від нагрівача, розташованого в посудині. Калориметричну посудину (яку визначають як частину апаратури, в якій тепловідвід і відповідна температурна зміна ретельно вимірюються) і адіабатичну оболонку конструюють таким чином, щоб взаємні перетоки теплоти між ними були мінімальними. Це дозволяє зменшити як неоднорідність температури по поверхні оболонки, так і необхідну точність її контролю. Як і в інших частинах кріостата, коефіцієнт конвективної тепловіддачі в калориметричній системі знижується шляхом вакуумування. Різниця температур адіабатичної оболонки і калориметричної посудини визначаються за допомогою диференціальних термопар.

Основними перевагами калориметра такої конструкції є мала витрата рідкого гелію, простота і легкість заміни зразків. Єдиний очевидний недолік – висока вартість описаної вище конструкції. Точність вимірювань на цьому приладі складає 0,1-0,3% [7].

## 2.6. Повністю автоматизована теплофізична установка БКТ-3

Повністю автоматизована теплофізична установка для вивчення теплоємності, температур і ентальпій фізичних перетворень речовин у області 5–350 К сконструйована і виготовлена в АТЗТ "Терміс" (с. Менделєєве Московської області). Установка працює як адіабатичний вакуумний калориметр з дискретним нагріванням.

Установка складається з мінікріостата занурюючого типу (CR) з калориметричним пристроєм (CA), блоку аналогового регулювання та комп'ютерно-вимірювальної системи (КВС) "Аksamит АК-6". Схеми кріостата і

калориметричного пристрою наведено на рис. 8.

Калориметрична ампула являє собою тонкостінну циліндричну титанову посудину (об'єм 1,5 см<sup>3</sup>, маса ~ 1,8 г) з бронзовою кришкою, що загвинчується, з індієвим ущільненням для герметизації. Ампула з речовиною щільно вставляється в мідну гільзу, на бічну поверхню якої намотаний нагрівач. Калібрування калориметра проводять шляхом вимірювання теплоємності калориметричної системи з порожньою ампулою. Для перевірки надійності роботи калориметричної установки вимірюється теплоємність еталонного зразка міді марки "ОСЧ 11-4".

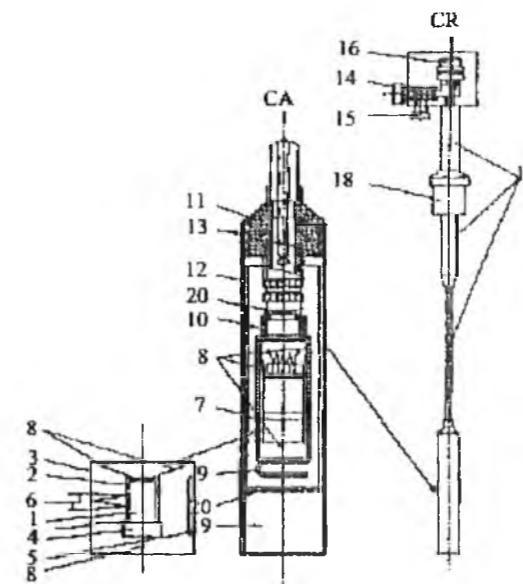


Рис. 8. Калориметрична установка (CA) і кріостат (CR) БКТ-3:

Калориметричний пристрій занурюється в посудину з рідким гелієм для вивчення термодинамічних властивостей речовин починаючи від температур 5-6 К, або в посудину з рідким азотом для вивчення властивостей від температур ~ 80 К. Верхня частина кріостата – металева коробка, в якій розміщені вентиль 14, системи попереднього вакуумування кріостата 15 і герметичний роз'єм – колодка сполучних проводів 16. Нижня і верхня частини кріостата герметично з'єднані між собою тонкостінною трубкою 17 з нержавіючої сталі. Для закріплення кріостата в горловині посудини Дьюара з холодоагентом на трубку 17 надіта гайка 18 і текстолітовий патрубок з гумовими ущільнювачами прокладками. Адіабатичний екран 3 і калориметрична ампула 1 з кришкою 4 підвішені усередині адіабатичного екрану 7 на текстолітовій трубці 10. Нижній кінець трубки 10 приклеєний до екрану 3, а верхній закріпленний на втулці 11. Вакуумне ущільнення склянки 12 з втулкою 11 здійснюється спеціальною пастою марки "КПТ-8", якою заповнюються кільцеві канавки на втулці 13. Форвакуум в кріостаті створюється форвакуумним насосом, високий вакуум створюється і

підтримується вугільним адсорбером марки "БАУ" 19. Ступінь розрідження під час вимірювань контролюється за величиною струму в нагрівачі екрану 3. Всі проводи струмових і потенціометричних електричних ланцюгів приклеєні до стінок втулки 11 ще до підпайки їх до контактних кілець для того, щоб вони мали температуру холодогента. Провід й втулка утворюють теплової шунт із заданим опором, що забезпечує охолодження калориметра. При вимірах теплообмін випромінюванням між калориметричною ампулою 1, адіабатичним екраном 3 і дисками 20 зводиться до мінімуму. Як датчик різниці температур між калориметричною ампулою 1 і адіабатичним екраном 3 використовується чотириспайне залізо-мідна термопара 6.

Температура вимірюється залізо-родієвим термометром опорю типу ТСЖРН-3 ( $R_0 \approx 100 \text{ Ом}$ ) 5. Він розміщений на внутрішній поверхні адіабатичного екрану 3. Це зроблено для зменшення теплоємності порожньої калориметричної ампули. Чутливість термометричної схеми  $1 \cdot 10^{-3} \text{ К}$ , абсолютна похибка вимірювань температури  $\pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ К}$  відповідно до МТЦ-90. Блок аналогового регулювання призначений для прецизійної підтримки заданої різниці температур між адіабатичним екраном 3 і калориметричною ампулою 1. "Аksamит АК-6" представляє собою комплекс апаратних і програмних засобів, розроблених на базі персонального комп'ютера, аналого-цифрового (АЦП) і цифро-аналогового (ЦАП) перетворювачів, комутаторів напруг і призначений для управління процесом вимірювання аналогових сигналів, що надходять з первинних перетворювачів фізичних величин, а також математичної обробки результатів вимірювань. За допомогою КВС вимірюються потужність нагрівача калориметра, час протікання струму через нагрівач і температура калориметричної ампули. Чутливість АЦП 0,1 мкВ, похибка вимірювань електричної енергії, введеної в нагрівач, 0,03 %, швидкодія – 10 вимірювань в секунду. Володіючи цими даними можна знайти молярну теплоємність досліджуваної речовини за допомогою виразу

$$C_p = \left\{ \int_0^t U I dt / (T_2 - T_1) - C_K \right\} \cdot M / m,$$

де  $C_K$  – теплоємність порожнього калориметра,  $\int_0^t U I dt$  – підведена енергія,  $U$  – спад напруги на нагрівачі,  $I$  – сила струму,  $t$  – час проходження струму через нагрівач,  $T_1$  і  $T_2$  – температури калориметра до і після його нагрівання відповідно,  $m$  і  $M$  – маса досліджуваного зразка і його молекулярна маса відповідно.

Програмні засоби є складовою частиною КВС, вони обробляють інформацію і представляють її у вигляді, придатному для подальшого використання в робочих керуючих програмах. Введення інформації здійснюється з клавіатури дисплея або з

накопичувача на гнучких магнітних дисках. Виведення інформації здійснюється на дисплей або накопичувач на гнучких магнітних дисках.

Дана калориметрична установка і методика вимірювань дозволяють отримати  $C_p$  речовин з похибкою близько  $\pm 1,5\%$  в інтервалі 5-40 К і  $\pm(0,5-0,2)\%$  в області 40-350 К.

Калориметричні досліди з вимірювання теплоємності виконувалися автоматично за програмою, закладеною в ПК. Програма реалізує методику адиабатичного вакуумного калориметра з дискретним введенням енергії для нагрівання калориметра з речовиною.[7]

## 2.7. Вимірювання теплоємності за допомогою водяного калориметра

Досить простим у використанні є водяний калориметр (рис. 9), що складається з двох мідних циліндрів, відокремлених один від одного повітряним зазором і встановлених на підставках з теплоізоляційного матеріалу (ебоніт, фторопласт тощо). Внутрішній циліндр 6 — власне калориметр, зовнішній — калориметрична оболонка. Циліндри встановлені в термостатну посудину 8, закриту знімною ебонітовою кришкою 5, в якій є отвори для мішалки 7, нагрівача 1, калориметричного термометра 2 і отвір для занурення в калориметр нагрітих у нагрівачі-кип'ятильнику досліджуваних металів. Така система повинна забезпечити достатню малість зовнішнього теплообміну, що перевіряється на стандартних речовинах. До комплексу калориметричної установки входить нагрівач-кип'ятильник 4, який може повертатись на штативі на  $180^\circ$ , 3 — теплозахисний екран.

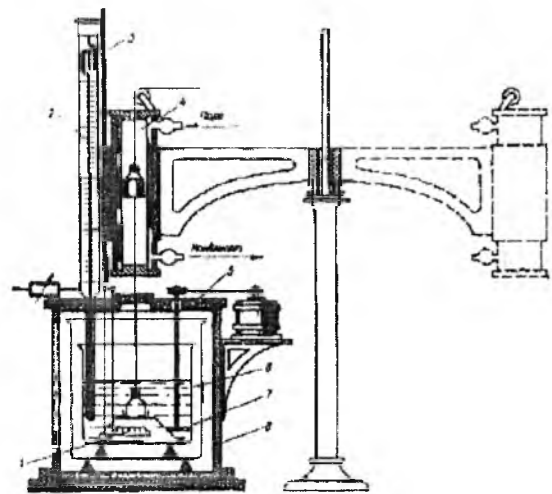


Рис. 9. Схема водяного калориметра.

Зразок помішають у нагрівач-кип'ятильник. Температуру тіла приймають рівною температурі кипіння води при даному атмосферному тиску. Нагріте тіло кладуть у калориметр, а нагрівач-кип'ятильник повертають на  $180^\circ$ . Фіксують зміну температури в калориметрі з часом і будують калориметричну криву, встановивши температури

початку і кінця головного періоду калориметричної кривої. Під час вимірювання температури дистильовану воду в калориметрі перемішують мішалкою.

Для обчислення питомої теплоємності використовують наступне співвідношення:

$$c_x = \frac{(c_B m_B + K)(T_k - T)}{m(T_1 - T)}$$

де  $m$  і  $m_B$ ,  $c_x$  і  $c_B$  — відповідно маси і нитомі теплоємності досліджуваного тіла і води в калориметрі;  $T_1$  — температура досліджуваного тіла в нагрівачі-кип'ятильнику;  $T_k$  і  $T$  — температури кінця і початку головного періоду калориметричного дослідження;  $K$  — тепловий еквівалент (повна теплоємність калориметричної системи — кількість теплоти, потрібної для зміни температури системи на 1 К). Тепловий еквівалент визначають дослідним шляхом: а) електричним способом шляхом вимірювання сили струму, напруги в нагрівачі і часу нагрівання

( $Q = IU\tau$ ; тоді  $K = \frac{Q}{\Delta T}$ , де  $\Delta T$  — підвищення температури калориметричної системи); б) використанням атестованих зразкових калориметричних речовин (бензойна кислота, мідь, оксид алюмінію). Якщо калориметрична система наповнена рідиною з відповідними  $c$  і  $m$ , то

$$K = \frac{IU\tau}{\Delta T} - cm. [6]$$

## 2.8. Вимірювання теплоємності за допомогою вакуумного ізолюваного калориметра

У вакуумному ізолюваному калориметрі під масивним ковпаком підтримується постійна температура на протязі всього процесу вимірювань теплоємності. Калориметр являє собою мідну циліндричну посудину з товщиною стінок  $2,5 \cdot 10^{-4}$  м. Він використовується для вимірювання теплоємності кристалів бензойної кислоти, амінокислот і білків. Об'єм нагрівача  $145 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>. Зовнішня поверхня всіх калориметрів повинна бути покрита  $5 \cdot 10^{-6}$  м плівкою тьмяного золота.

Термометр опору нагрівача являє собою дріт  $7 \cdot 10^{-5}$  м в діаметрі, виготовлений з чистої платини. Термометр намотують на хрест зі слюди, поміщають у герметичний резервуар з гелієм при тиску 101,325 кПа. Посудина з термометром припаяна в порожнині калориметра індієвим припоєм. Маса термометра і посудини 11,39 г.

У калориметр, наповнений газом гелію при тиску 101,325 кПа, помішають зразок і герметизують. Точність рахунку гарантується збереженням маси зразків під час заповнення калориметра. Знаємо точну масу зразка, кількість припою і гелію в заповненому калориметрі. Теплоємність порожнього калориметра визначається в окремій серії експериментів. Калориметр підвішено у верхній частині блоку. Через два платинові дроти термометра-нагрівача діаметром  $6,6 \cdot 10^{-4}$  м і мідні

дроти № 16, підведені до верхньої частини блоку, пропускають струм. Потенційні споживачі виготовлені з чотирьох платинових дротів довжиною близько  $2,6 \cdot 10^{-2}$  м. Два струмоводи мають діаметр  $10^{-4}$  м, а діаметр двох потенційних споживачів —  $7 \cdot 10^{-5}$  м. Довжина цих проводів дозволяє забезпечити визначення енергії, накопиченої в них протягом періодів нагріву. Годі збирають кріостат і ізолюючий вакуум викачується протягом декількох днів при кімнатній температурі. Тиск, визначений за показами датчика іонізації з рідким N<sub>2</sub> відділювачем, менше  $10^{-9}$  м.

Калориметр охолоджують, напускаючи рідкий N<sub>2</sub> до дьюара. Такиим чином температура калориметра може бути знижена до температури 50 К. Вміст дьюара відкачують і серії вимірювань теплоємності можуть бути запущені знову. Якщо вимірювання повинні здійснюватись при температурі рідкого водню, калориметр охолоджується, як зазначено вище, до 50 К і викачується ізолюючий вакуум. Тиск у дьюарі потім піднімають до однієї атмосфери N<sub>2</sub>, а після витримують протягом ночі. Твердий N<sub>2</sub> в посудині Дьюара буде розплавлений і рідкий N<sub>2</sub> відкачують через витяжну трубку. Калориметр і блок, захищені ізолюючим вакуумом, за цей період не нагріваються більш ніж на градус. Після викачування рідкого азоту з посудини Дьюара і промивки Дьюара газоподібним воднем, у неї наливають рідкий водень. Невеликий тиск газоподібного гелію знову напускають в ізоляційний вакуумний простір і нагнітанням водню температуру калориметра можна знизити в межах від 10 до 11 К. Ізолюючий вакуум потім відкачують і починають серії вимірювань.

В окремому вимірі температура блоку витримується на рівні середньої точки між очікуваними початковою і кінцевою температурами калориметра. Серія вимірювань опору термометра проводиться на початку етапу вимірювань, електрична енергія підводиться під час нагрівання, а опір знову вимірюється під час та після етапу нагрівання. Нагрівання триває від п'яти до п'ятнадцяти хвилин (як правило, 7-10 хвилин). Загальний час для окремого вимірювання варіюється від 30 хвилин до години. Крім вимірювання електричного опору в періоді вимірювання, струму і потенціалу на етапі нагрівання, також можна знімати покази термопар для визначення температури у верхній і нижній частині блоку і верхньої і нижньої частин вакуумного резервуару. Під час серії вимірювань температура балона (резервуара) регулюється таким чином, щоб звести до мінімуму температурний дрейф блоку [8].

$$\text{Середня теплоємність} \quad \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{E}{T_0'' - T_0} \frac{\sinh \alpha \tau}{\alpha \tau}$$

$$\text{Апроксимация} \quad \frac{\sinh \alpha \tau}{\alpha \tau} = 1 + \frac{(\alpha \tau)^2}{6}$$

0,01% для  $\alpha \tau < \frac{1}{3}$  і застосовна до всіх вимірювань крім низькотемпературних,  $\alpha^{-1}$  — час теплової релаксації між калориметром і блоком,

$T$  — температура калориметра,  $T'$  і  $T''$  — температура на початку і в кінці вимірювань відповідно.

Для знаходження питомої теплоємності зразка визначають теплоємність порожнього калориметра і теплоємність при зміні маси припою і гелію у заповненому калориметрі. Різниця цих теплоємностей і дає теплоємність зразка. Теплоємність порожнього калориметра вимірюється у всьому діапазоні температур.[8]

## 2.9. Визначення питомої теплоємності на рухомому плоскому джерелі

Еталон РПД дає змогу вимірювати теплопровідність і температуропровідність ізотропного матеріалу, що, в свою чергу, дозволяє визначити теплоємність. Якщо відома теплоємність, можна визначити термічні властивості анізотропного матеріалу. Відомий спосіб вимірювання теплоємності в якому датчик РПД прикріплений до ізолюваного контейнера для зразка. Він заснований на припущенні про незначні втрати тепла, що призводить до невизначеності в результатах. Виникає потреба у моделюванні теплових втрат при вимірюванні теплоємності з допомогою РПД. Вводиться нова установка, де датчик з контейнером вільно висить в сталевій трубці, щоб отримати більш передбачувані втрати тепла.

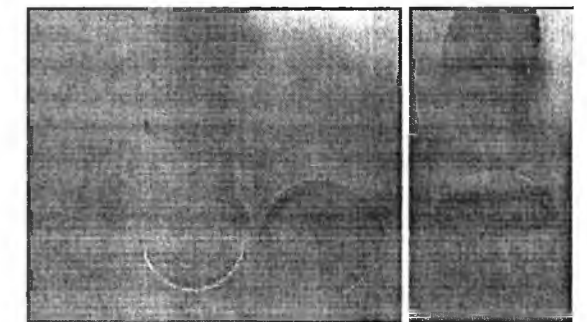


Рис. 10. Золотий контейнер датчика РПД для вимірювання теплоємності.

Щоб уникнути дещо заниженого значення теплоємності, вимірюваної з використанням даної моделі, трубку в установці можна вакуумувати. Це може бути наслідком впливу на провідності температурних ефектів від конвекції.

Визначення питомої теплоємності може бути виконане згідно процедури, описаної в інструкції Hot Disk (2001) [9]. У пристрої для вимірювання теплоємності датчик РПД прикріплений до нижньої сторони золотого контейнера (тримача зразка), показаної на рис. 10. Розмір зразка обмежується розмірами контейнера, який в цьому випадку представляє собою циліндр діаметром 20 мм і висотою 5 мм.

Процес вимірювання базується на двох окремих вимірюваннях; базове вимірювання (порожній контейнер) і вимірювання зразка (контейнер зі зразком). Щоб звести до мінімуму втрати тепла в навколишнє середовище, в обох вимірах датчик,



тримач та зразок вкрито в контейнер з малопродовідного матеріалу.

Метод базується на припущенні про лінійне підвищення температури, що означає, що втрати тепла в навколишнє середовище незначні для даного часу вимірювання. Теплоємність, як і для адиабатичної калориметрії, буде розраховуватися за

формулою  $mc_p = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{\int_0^t P dt}{\Delta T}$ , де  $m$  – маса зразка,  $c_p$  – питома теплоємність,  $E$  – енергія, що йде на нагрівання,  $\Delta T$  – зміна температури,  $P$  – підведена потужність,  $t$  – час.

Щоб знайти правильний часовий інтервал для аналізу, можуть бути проаналізовані дані вимірювань різних часових вікон. Результати дають криву з максимумом, який близький до теплоємності аналізованого матеріалу. Результати показано на рис. 11.

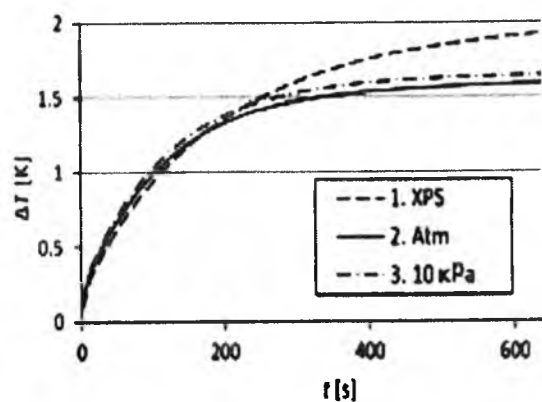


Рис. 11. Криві підвищення температури для стандартних замірів трьох різних систем.

Спосіб забирає багато часу, і немає певності щодо достовірності результатів. Якщо пізніший спад кривої спричинений втратами, які починають впливати на вимірювання, завжди буде небезпека, що втрати починають впливати ще до плато, що свідчить про заниження значення теплоємності в даній моделі. Також буде важко вибрати адекватний інтервал часу для аналізу.

Щоб перевірити вплив втрат, і поєднати їх із механізмами теплопереносу, розроблено три способи монтажу золотого контейнера які були протестовані для вимірювання теплоємності з РПД [9]: 1. установка, де контейнер зразка і датчик розміщують в отворі між двома блоками XPS ізоляції; 2. контейнер зразка підвішують всередині сталевій трубки при атмосферному тиску; 3. контейнер розміщують всередині сталевій труби при тиску 10 кПа.

Пристрої для різних наборів наведено на рис. 12, де сталева труба використовується як для набору 2 так і 3. Вентилятор використаний для вакуумування трубки системи 3 до тиску 10 кПа. Датчик поміщено в ізоляції або вільно підвішено на його дротах на

кришці трубки.

Для порівняння різних наборів, і вибору одного з них для подальшого вивчення, вимірювання проводилися у порожньому контейнері. На малюнку 5 показана відповідна крива температури для трьох різних систем. Для всіх трьох вимірів, потужність 10 мВт надана на протязі 640 с. Температура збільшується асимптотично до стабільної температури, при якій втрати тепла будуть збалансовувати споживану потужність. Криві стабілізувалися при різних температурах, тобто втрати варіюються для різних систем. У системі 1 з XPS значно менша кількість втрат у той час як зміни в умовах тиску мають досить невеликий вплив.

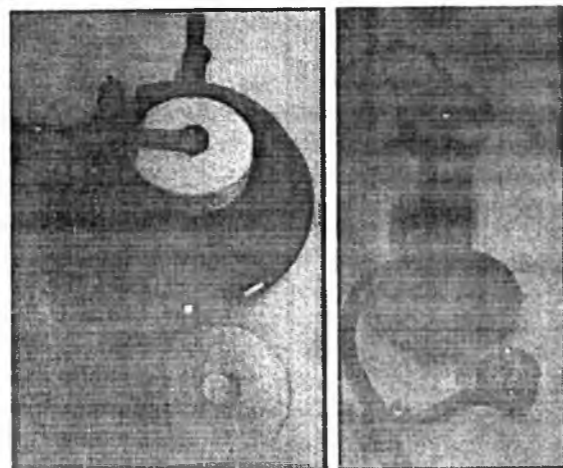


Рис. 12. Пристрій, використаний в установці 1 (а) та 2 і 3 (б).

З рис. 12 очевидно, що відхиленнями між системами 2 і 3 можна знехтувати, при цьому немає необхідності забирати трубку. Зниження тиску вплине на конвекцію, оскільки випромінювання не залежить від тиску, а тиск у 10 кПа занадто високий, щоб впливати на провідність в значній мірі. Це передбачає, що конвекція грає незначну роль в механізмі теплових втрат. Це дає кращі можливості для розвитку математичної моделі підвищення температури, оскільки можна вважати, що обидва потоки – випромінювання і провідності, лінійно залежать від температури у цих температурних інтервалах, в той час як провідність повинна залежати від більш високих ступенів різниці температур.

Для випадку ізолюваного датчика можуть проявитися деякі перехідні поведінки поширення хвилі тепла через матеріал ізоляції і, після певного часу вимірювання, ефекти від країв (границь) ізоляції.

Для випадку сталевій труби, велика внутрішня площа, висока теплоємність і висока провідність призводить до незначного підвищення температури в трубці для величини потужності і часу. Таким чином, хорошим наближенням є припущення про сталість температури як гранична умова. Це буде хоча б обмеження часу, протягом якого модель буде дійсною для цієї установки. [10]

### III. Порівняльні калориметричні методи

#### 3.1. Метод охолодження

Метод ґрунтується на залежності швидкості охолодження тіла від різниці температур тіла та зовнішнього середовища, а також, його питомої теплоємності. Порівнюючи криві охолодження двох зразків, один з яких служить еталон, можна визначити питому теплоємність іншого зразка.

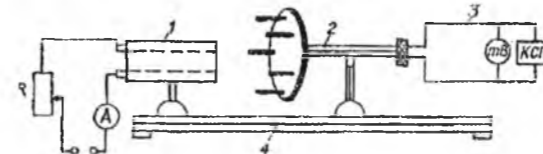


Рис. 13. Установка для визначення теплоємності твердих тіл методом охолодження: 1 – піч; 2 – зразки; 3 – вимірювальна схема; 4 – оптична лаву.

Схема установки для визначення теплоємності твердих тіл методом охолодження зображена на рис. 13. Досліджувані зразки розміщені на оптичній лаві 4, якою забезпечується вхід у нагрівну піч 1 і вихід з неї. Зразки нагрівають до 500-600°C і виймають з печі. Кінетику їх охолодження реєструють трьохточковим потенціометром КСП-2 до  $T=100^\circ\text{C}$ . Одержані при вимірюванні криві

$T = f(\tau)$  переводять у криві  $\frac{\partial T}{\partial \tau} = f(t)$ . Швидкість

$\frac{\partial T}{\partial \tau}$  визначають методом графічного диференціювання, будуючи дотичні до кривих  $T=f(x)$  у точках, що відповідають інтервалам часу 20 – 30 с. Доцільнішим є використання ЕОМ.[6]

#### 3.2. Метод термічного аналізу

Суть методу полягає в одночасному вимірюванні зміни температури та градієнта температур за допомогою інтегральної та диференціальної термопар.

У вимірювальній комірці (рис. 14) зразок 1 і еталон 2 розміщені на осевій лінії печі 6, що забезпечує ідентичний тепловий режим.

Подвійний диференціальний запис термопар 3 і 7 завдяки малій масі речовини (до 3 г) дає змогу отримати чіткі екстремальні криві на термограмі (рис. 15).

Теплоізоляція торців печі забезпечує відсутність поздовжнього градієнта температури, що є необхідною умовою використання кутової залежності лінійних ділянок термограми для розрахунку теплоємності зразка.

Стабільність роботи термопар зумовлена відсутністю безпосереднього контакту з розплавом; захисні ковпачки 5 товщиною 0,2 мм для зразка й еталона не вносять суттєвого спотворення в температурне поле.

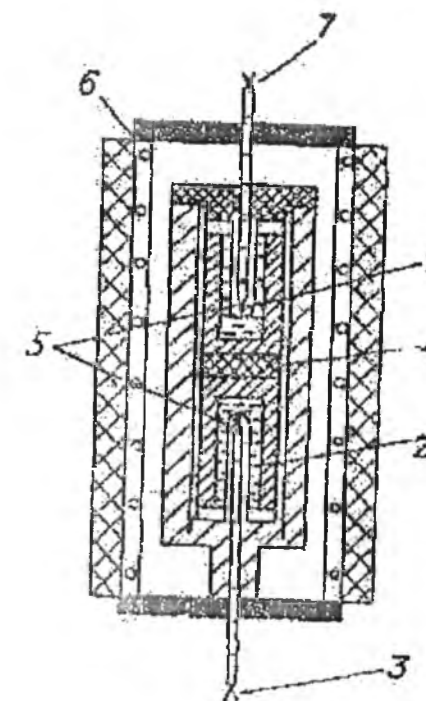


Рис. 14. Комірка термічного аналізу: 1 – зразок; 2 – еталон; 3, 7 – термопари; 4 – теплоізоляційний матеріал; 5 – захисні ковпачки; 6 – нагрівна піч.

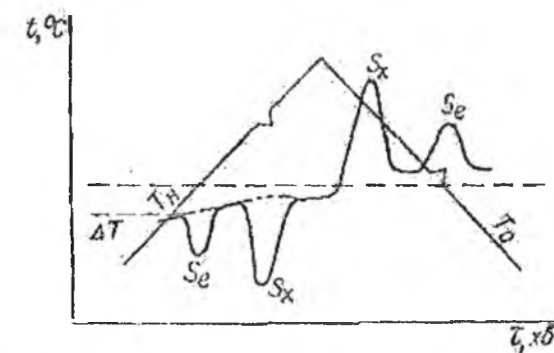


Рис. 15. Термограма.

Комірки розділені теплоізоляційним матеріалом 4. Лінійний хід температури забезпечується автоматичною системою регулювання, що задає певну швидкість нагріву та охолодження.[6]

#### 3.3. Термоаналітичний комплекс для вивчення термодинамічних властивостей речовин

Для вивчення температурної залежності теплоємності, температур і ентальпій фізичних і хімічних перетворень досліджуваних речовин у твердому і рідкому станах в області середніх і підвищених температур (300-670 К) використовують автоматизований термоаналітичний комплекс (АТКПТМ), що працює за принципом потрійного



теплого моста – диференційний скануючий калориметр. Він являє собою сукупність чотирьох взаємодіючих систем: вимірювального блоку, пристрою для відкачування та заповнення вакуумної камери інертним газом (аргоном), автоматизованої системи управління, пристрою для реєстрації та обробки експериментальних даних, що базується на ПК, аналогового перетворювача на основі цифрового вольтметра марки "B2-36", відповідного програмного

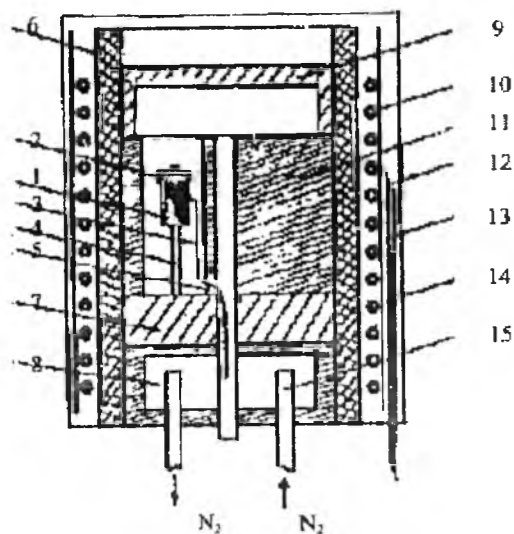


Рис. 16. Схема вимірювального блоку калориметра АТКПТМ:

забезпечення.

Вимірювальний блок (ВБ) (рис. 16) поміщається у вакуумну камеру з кришкою і підставкою, виготовлені з нержавіючої сталі. Ущільнення камери здійснюється за допомогою гумової прокладки. На основу камери кріпляться і виводяться системи електропостачання, охолодження, виведення сигналів від термопар, датчика тиску, вакуумних кранів. ВБ, в свою чергу, кріпиться на спеціальній стійці, ізолюваній від основи тефлоновою прокладкою. Він складається з блоку-комірки, масивних екрана 11, теплових екранів, порожнини для заливання рідкого азоту 8. Блок-комірка складається з масивної мідної частини 7, до якої строго перпендикулярно і під кутом 120° між собою приварені копелеві стрижні 4, на верхніх кінцях яких приварені мідні чашки – тримачі 2 об'ємом 2 см<sup>3</sup>, в які вставляються мідні або сталеві стаканчики, один з яких порожній, два інших – з досліджуваною і еталонною речовиною 1. До бічних поверхонь чашок приварені дві мідні і одна константанова дротина 3. Екран 11, в якому є три прорізи 5 для чашок 2, за допомогою гвинтів щільно укріплений на нижній частині блоку-комірки. Блок-комірка щільно вставляється в мідний стакан 6, який зверху закривається мідною кришкою 9. На мідний стакан біфілярно намотаний ніхромовий нагрівач 10 опором 30 Ом. Зовні нагрівач ізолюваний шамотною глиною і обмотаний кварцовим скловолокном 13. Мідна склянка з нагрівачем оточена тепловим

екраном з нержавіючої сталі 14. Поруч з нагрівачем розміщена регулююча термопара 12. У нижній частині блоку знаходиться порожнина, в яку через трубку 15 заливається рідкий азот.

Температура чашки з досліджуваною речовиною вимірюється мідь-константановою термопарою, спай якої приварений до бічної поверхні чашок 2. Допоміжний спай термопари термостатується при 310 К. Похибка вимірювань температури ~ 0,3 К. Різниця температур між чашкою з досліджуваною речовиною і порожньою чашкою, а також між чашкою з еталонною речовиною і порожньою чашкою,  $\Delta T_1$  і  $\Delta T_2$  відповідно, контролюються диференціальними термопарами мідь-копелеві-мідь. Сигнали всіх термопар через електронний комутатор надходять в цифровий вольтметр B2-36.

Для усунення конденсації вологи на вимірювальній комірці при низьких температурах, запобігання окислення поверхонь чашок і термопарних проводів при підвищених температурах досліди проводять в атмосфері аргону. Вакуумування всієї системи здійснюється форвакуумним насосом. Потім система заповнюється при кімнатній температурі аргонном до робочого тиску ~ 40 кПа. Індикатором тиску в камері служить спеціальний електричний датчик тиску з відкаліброваною шкалою тиску і електронним перетворювачем. Програмований блок управління нагрівачем призначений для управління нагрівачем автоматичного диференціального скануючого калориметра. Він забезпечує лінійний закон зміни температури в часі як при нагріванні, так і при охолодженні його зі швидкістю нагріву від  $3,3 \cdot 10^{-3}$  до  $0,167$  К/с в області температури від 300 до 670 К.

Якщо виконуються допущення про ньютонівський характер теплообміну, про відсутність градієнтів температури усередині кожного з тримачів і в їх оточенні і припущення про лінійний закон зміни температури тримачів, то розв'язання системи рівнянь теплообміну в вимірювальній комірці дає просту залежність для розрахунку теплоємності досліджуваного зразка

$$C_x = C_1 \cdot (Q_x / Q_1),$$

де  $C_1$  – теплоємність еталонного зразка,  $Q_x = T_2 - T_x$ ;  $Q_1 = T_2 - T_1$ ;  $x$  – досліджуваний зразок, 1 – еталон, 2 – тримач.

Метод потрійного теплового містка [7] є одним з модифікованих варіантів диференційного термічного аналізу (ДТА). В основі методу – використання крім чаші з досліджуванним зразком, чаші з еталоном, роль якого виконує речовина з гарно відтвореною температурною залежністю теплоємності (мідь) та порожньої чаші, завдяки якій відбувається порівняння різниці температур між зразком і еталоном. Таким чином, калібрування відбувається під час кожного окремого експерименту. Поряд із статистичною обробкою результатів експерименту, це дозволяє суттєво покращити чутливість (вона становить  $1,3 \cdot 10^{-2}$  Дж/К), майже повністю виключити невизначеності, пов'язані із особливостями конструкцій і матеріалами деталей

калориметричної частини, і, отже, зменшити похибку калориметричних вимірювань теплоємності до 1-2,5%.

Автоматичне управління вимірюванням вихідних напруг нагрівача калориметра проводиться за допомогою цифрового вольтметра постійного струму B2-36, реєстрація і передача величин напруги в цифровому вигляді в ПК здійснюється через комплект опорів. Пакет програм системи обробки експериментальних результатів використовується для обслуговування процесу термоаналітичних вимірювань, тобто задання вихідних даних, обслуговування блоку лінійного нагрівання, обробки результатів вимірювань, виведення результатів на магнітний диск, екран і принтер. Крім того, програмне забезпечення дозволяє переглянути і вивести на друк результати вимірювань в потрібному діапазоні температур, представити температурну залежність у вигляді полінома, розрахувати статистичну помилку вимірювання, провести розрахунок ентальпій фізичних і хімічних перетворень, побудувати відповідні графіки. Користувач взаємодіє з програмою в діалоговому режимі.

#### 3.4. Диференціальний скануючий калориметр теплового потоку типу DSC204F1

Принципова схема вимірювальної комірки диференціального скануючого калориметра типу DSC204F1 (виробництво фірми Netzsch Geratebau, Німеччина) представлена на рис. 17. Даний прилад дозволяє проводити класичні ДСК-вимірювання, а також вимірювання питомої теплоємності конденсованих речовин в інтервалі температур від - 180 до +700° С з похибкою в середньому ± 3%.

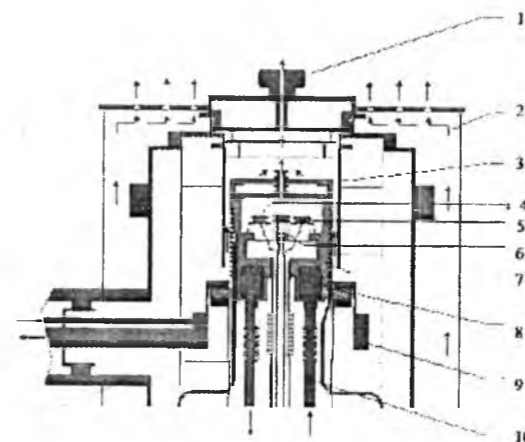


Рис. 17. Розріз вимірювальної комірки калориметра DSC204F1: 1 - вихідний отвір для газу; 2 - повітряне охолодження; 3 - захисний газ; 4 - еталон; 5 - зразок; 6 - сенсор постійного теплового потоку; 7 - пічний блок; 8 - продувочний газ; 9 - циркулююче охолодження; 10 - LN2-/GN2 - охолодження.

Прилад повністю автоматизований і, що

особливо хотілося б відзначити, для калориметричного експерименту досить кілька мг речовини. Остання обставина дозволяє дослідити фізико-хімічні властивості нових сполук, синтез яких у грамових кількостях досить проблематичний.

DSC204F1 може працювати з різними системами охолодження: охолодження азотом (газоподібним або рідким); повітряне охолодження: повітряним компресором або через електроклапан (повітря під тиском); механічне або компресорне охолодження (внутрішнє охолодження).

Для розрахунку питомої теплоємності потрібні величини з трьох різних кривих: базова лінія, стандарт, зразок. Під час цієї послідовності вимірювань наступні параметри дослідів повинні залишатися ідентичними: атмосфера в вимірювальній комірці; витрата для роботи з динамічним газом; початкова температура; швидкість нагрівання і швидкість сканування (інтервал зчитування даних); маса тигля і кришки; положення тигля в комірці.

Детальна характеристика даного приладу та основні принципи роботи з ним подані у [7].

#### 3.5. Метод порівняння швидкостей охолодження зразків

Якщо зразок, попередньо нагрітий до температури  $T_0$ , помістити в повітряне середовище з температурою  $T_{\text{кім}} < T_0$ , то він буде остигати зі швидкістю, яка залежить від його теплоємності і величини тепловіддачі з поверхні. Якщо паралельно з цим зразком у тому ж середовищі охолоджується такий же за формою еталонний (з відомою теплоємністю) зразок, то швидкості охолодження зразків будуть обернено пропорційні їх повним теплоємностям  $mC_p$ . Таким чином, якщо в експерименті виміряти швидкості охолодження досліджуваного і еталонного зразків, то відношення цих швидкостей буде дорівнювати відношенню їх теплоємностей.

Зразки поміщають в піч, нагрівають до 1000 К, витримують при цій температурі 0,5 год. Витягають зразки з печі, в отвори швидко поміщають попередньо розігріті до 900 К термопари, записують температури і часи охолодження. Відлік часу остигання починають з 900 К з інтервалом 50 К. Будують графіки остигання зразків  $T = f(\tau)$ , проводять графічне диференціювання, визначають швидкості охолодження зразків. Використовуючи

формулу  $c_p = c_p^{\text{ем}} \frac{m^{\text{ем}}}{m} \left( \frac{dT}{d\tau} \right)^{\text{ем}} / \left( \frac{dT}{d\tau} \right)$  і попередньо

отримані дані, можна розрахувати теплоємності досліджуваних металів при різних температурах.

Припускають, що температурне поле всередині зразка однорідне, тобто не залежить від координат. Виконання такої умови необхідно з двох основних причин. По-перше, якщо температура в різних точках зразка різна, то різною буде і теплоємність в різних точках, тому що теплоємність залежить від температури. По-друге, в експерименті температура вимірюється в центрі зразка і, якщо її виміряне

значення буде значно відрізнятися від фактичної температури поверхні, то зіставляти теплові потоки з поверхні різних зразків буде неможливо без додаткових вимірів.

Вважаючи  $C_p = \text{const}$ , ми допускаємо похибку близько 1-2%. Радіаційний тепловий потік пропорційний 4-му степеню температури. Тому якщо вважати, що температура поверхні титанового зразка дорівнює температурі в його центральній частині, похибка складе не більше 18%, а для заліза (сталі3) – не більше 8%. При  $T_0 \leq 800\text{K}$  радіаційний потік істотно зменшується і стає меншим ніж конвективний. Відповідно зменшується швидкість охолодження і перепади температури у зразках і похибка зробленого припущення стає < 10% для всіх зразків. Таким чином, в межах оцінених похибок можна вважати температурне поле однорідним [11].

### 3.6. Двокомірковий диференціальний скануючий калориметр

Експериментальна оцінка процедур, придатних для вимірювань теплоємності, що використовують диференціальну скануючу калориметрію (ДСК) була проведена на дослідних зразках нікелю і сапфіру [12]. Був обраний абсолютний двокроковий метод (absolute dual step method) завдяки своїй простоті і мінімальній кількості необхідних вимірювань. Для належної температури і калібрування теплового потоку використовують індій як сталонний (дані про який містяться у літературі) матеріал, можна отримати коефіцієнт калібрування, незалежний від температури. Вимірювання теплоємності з використанням ДСК – раціональний, точний і акуратний метод. Одна з переваг цього методу є усунення похибки калібрування використовуючи еталонні матеріали відомої теплоємності.

Диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) відома в якості потенційного способу вимірювання термічних та термодинамічних властивостей матеріалів. Він полягає в тому, що швидкість потоку тепла до зразка контролюється в залежності від часу або температури, а температура зразка програмується у зазначеному середовищі. Вимірювання диференціального сигналу і динамічний режим роботи – дві важливі характерні риси ДСК. У зв'язку з цим, такі збурення як зміна температури у середовищі вимірювальної системи, тепловий контакт між зразком, підставкою для зразка і нагрівальним блоком і т.д. впливають на дві вимірювальні системи і компенсуються коли стабілізується різниця між сигналами. Оскільки вимірюваний сигнал пропорційний витраті тепла, можна спостерігати часові залежності переходу. Експериментальні дані, отримані за допомогою ДСК дозволяють вимірювати теплоємність, теплоту переходу, кінетичні дані і чистоту використовуючи тільки мг речовини зразка. Час, необхідний для вимірювання теплоємності ( $C_p$ ) в широкому діапазоні температур, також коротший порівняно із звичайними калориметричними вимірами. Однак, для

цього методу характерним є дуже динамічний характер роботи приладу, в якому швидкість зміни температури безперервно контролюється і корелює з витратою тепла, що викликає певні сумніви щодо застосовності техніки ДСК для зразка та досягнення повної теплової рівноваги з нагрівальним середовищем для повноцінного вимірювання  $C_p$ .

Залежність теплоємності матеріалу від температури є основою для визначення будь-яких термодинамічних величин. Теплоємності при постійному тиску  $C_p$  завжди отримують використовуючи нормальні, негерметичні ДСК тиглі. Зміна тиску в герметичних тиглях, як правило, невелика і виміряна теплоємність майже така ж, як при нормальному тиску.

Автори [12] використовують гібрид абсолютного двокрокового методу і модифіковану дискретну процедуру. Одне з важливих припущень, яке необхідно зробити: калібрувальний коефіцієнт  $K_\phi(T)$  вважається постійним з часом (і температурою). Тоді точні калібрування теплового потоку в інтервалі температур проводять тільки один раз. Питому теплоємність зразка  $C_x$  (Дж/г·К) розраховують, використовуючи наступне рівняння  $C_x = \frac{K_\phi(T)(\Phi_s - \Phi_b)}{\beta m_s}$ , де  $(\Phi_s - \Phi_b)$  – довільно

уточнений коефіцієнт теплового потоку у Вт у зразку,  $\beta$  – швидкість нагріву (Т/Δt), і  $m_s$  маса (г) зразка. Калібрувальний коефіцієнт  $K_\phi(T)$  складається з двох температур в якості теплового калібрування і визначається окремо відносно індій високої чистоти. Програмне забезпечення, яке надається разом з приладом, використовує коефіцієнт  $K_\phi(T)$  та масу зразка в якості вхідних даних. Площу на графіку залежності теплового потоку від часу визначають щоб прямо табулювати тепловий потік у Дж/г при різних температурах.

Етапи використовуваної процедури: (I) визначення швидкості теплового потоку нульової лінії, використовуючи порожні алюмінієві тиглі однакової маси і еталонних розмірів. Ця нульова лінія відображає асиметрію приладу. І (II)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  відомої маси в Al тиглі знаходиться на поверхні зразка та експеримент повторюється в однакових умовах які використовуються в холостому досліді (з порожніми тиглями). З графіку залежності теплового потоку від температури (з інтервалом 1 К), кількість теплового потоку в зразку при різних температурах розраховується і коригується відносно нульового значення, отриманого таким самим чином. Це дає  $C_p$  одразу в Дж/г·К. Ряд параметрів, залежних від операторів, зразків і приладів мають бути ретельно оптимізовані, щоб забезпечити високу точність вимірювань теплоємності.

Використаний теплообмінний калориметр теплового потоку має дископодібну вимірювальну систему з твердим носієм зразка. Основний потік тепла з печі до зразків проходить симетрично через нерухомий диск. Зразки, поміщені в алюмінієві лотки

високої чистоти, розташовані на симетричному диску. Окремі датчики температури (chromal-alumel thermocouples) вимірюють температуру досліджуваного та зразка з відомими характеристиками. Калібрування температури, як і теплового потоку, проводять відносно зразка індій високої чистоти.

У всіх експериментах використовують Al чаші рівної маси. Зразок поміщають в Al чашу і затискають Al кришками (порожня Al чаша з Al кришкою). Після розміщення досліджуваного та зразка з відомими характеристиками на їх відповідних місцях на ДСК комірках, починають нагрівання, що включає в себе нагрів до 323 К, витримання при температурі 323 К протягом 30 хв, нагрівання до 773 К при попередньо вибраному режимі (2, 5 або 10 К/хв) і витримання при 773 К протягом 30 хв. Для кожного зразка проводяться мінімум чотири незалежних експерименти. Також здійснюється окремий «нульовий» експеримент без зразка. У всіх випадках режим нагрівання залишається однаковим. Всі експерименти проводяться в атмосфері аргону. Обробка даних для корекції базової лінії проводиться з використанням програмного забезпечення, яке надається разом з приладом. Похибка вимірювань при використанні даного методу становить близько 1% [12].

### 3.7. Трикомірковий диференціальний скануючий калориметр

Диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) використовується для вивчення теплового режиму матеріалів і визначення їх теплоємності. Температурний діапазон вимірювань теплоємності, зазвичай не перевищує 1000 К.

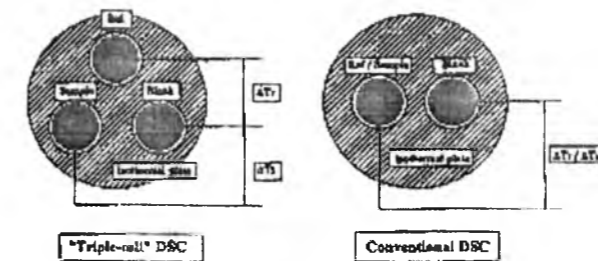


Рис. 18. Концептуальна схема порівняння двокоміркової і трикоміркової установок ДСК.

Принцип трикоміркового ДСК показаний на рис. 18 порівняно зі звичайною установкою. Секція для вимірювань складається з трьох ідентичних відділень для зразків: комірки з досліджуваним зразком, комірки для матеріалу із відомими характеристиками і порожньої комірки. Різниця температур між зразком і порожньою коміркою ( $\Delta T_s$ ), а також між зразком з відомими характеристиками і порожньою коміркою ( $\Delta T_r$ ) вимірюється термопарою R-типу при постійній швидкості нагріву.

Теплоємність зразка розраховується шляхом

порівняння цих двох сигналів. Ця вимірювальна система виключає необхідність трьох окремих вимірювань, необхідних в традиційній двокомірковій системі. Після того як константа калібрування визначається як різниця між чутливістю сторони досліджуваного зразка та еталонного зразка (з відомими параметрами).

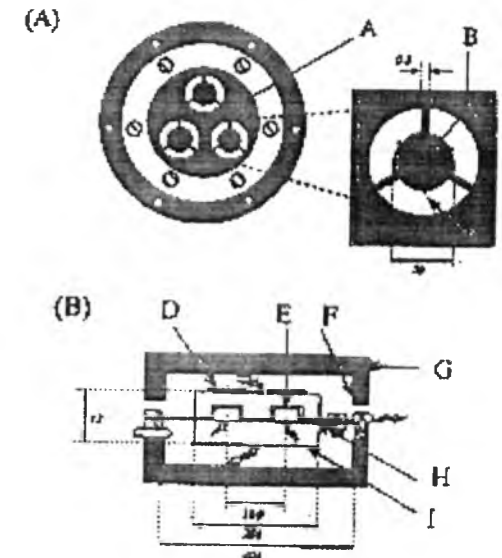


Рис. 19. Схеми установки в розрізі: А - ізоtermічна пластина; В - тримач зразка; С - штифт для утримання комірки зразка; D - кришка; Е - комірка зразка; F - платинова фольга; G - адіабатична стінка; H - ізоtermічна пластина; I - ізоtermічний контейнер.

Теплоємність визначається тільки з двох окремих вимірювань, включаючи вимірювання при відсутності зразків у всіх трьох комірках. Таким чином, теплоємність зразка,  $C_s$  отримують з виразу:

$$C_s = C_r \frac{R_r \Delta T_s - (\Delta T_s)_0}{R_s \Delta T_r - (\Delta T_r)_0}$$

де  $C_r$  – теплоємність еталонного матеріалу,  $R_r$  і  $R_s$  – тепловий опір сторони зразка, і відповідно  $(R_r / R_s)$  – калібрувальна постійна  $k$ .

Принципові схеми установки показані на рис. 19. Показаний вид зверху та розташування комірок для зразків. Кожна комірка має тримач зразка, виготовлений з Pt-13%Rh плоских пластин товщиною 0,3 мм, який сполучений трьома містками (шириною 0,3 мм) з ізоtermічною пластиною щоб уникнути впливу перетоку між комірками і для забезпечення адекватного теплового опору. Ізоtermічна плита виготовлена з Pt-13% Rh сплаву, і встановлюється в ізоtermічному контейнері з Pt-10%Rh сплаву.

Для вимірів теплоємності використовують два різних методи: метод сканування та ентальпії. «Метод сканування» відноситься до методів вимірювання теплоємності в яких вихідні сигнали безперервно перетворюються у графік залежності величини теплоємності від діапазону температури.

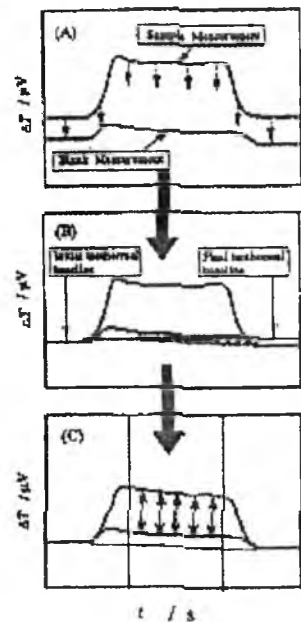


Рис. 20. Схематичне зображення процедури здійснення скануючого методу.

Процедура схематично показана на рис. 20. З іншого боку, в «ентальпійному методі», всі вихідні сигнали під час температурного сканування інтегруються і дають загальну зміну ентальпії ( $\Delta H$ ) для даного інтервалу температури ( $\Delta T$ ). Величина  $\Delta H/\Delta T$  береться як значення теплоємності в середній точці температурного інтервалу. Послідовність ентальпійного методу схематично показана на рис. 21.

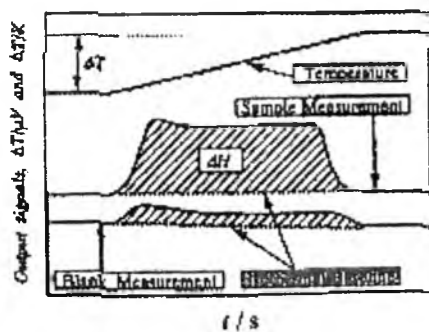


Рис. 21. Схематичне зображення процедури здійснення ентальпійного методу.

Автори [9] визначали теплоємність  $P_t$ , використовуючи метод ентальпії у інтервалі 300 – 1500 К. Результати представлені на рис. 22, разом з літературними даними. Дві серії експериментальних результатів узгоджуються в межах розрахункової експериментальної похибки близько 1%.

Відтворюваність даних вважається  $\pm 2-3\%$  в інтервалі вимірних температур. Теплоємність  $M_0$  визначена [9] при температурі 300 – 1500 К також узгоджується з літературними даними в межах розрахункової експериментальної похибки, що вказує на високу надійність нового апарату DSC.

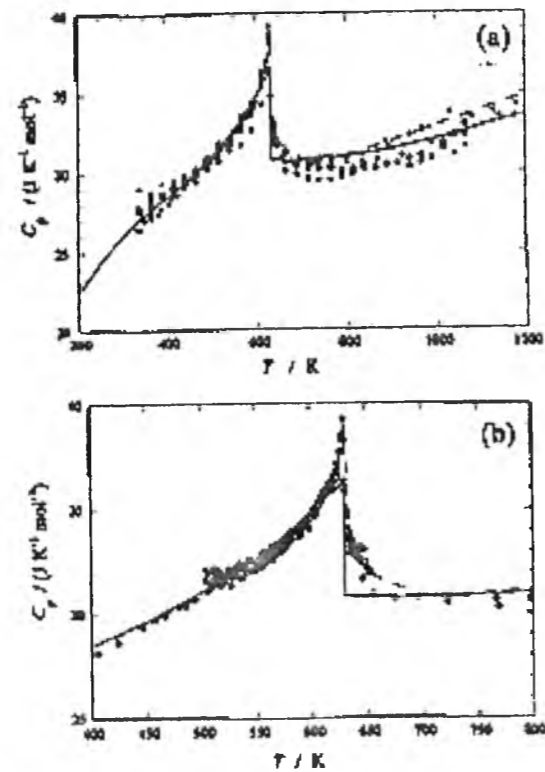


Рис. 22. Теплоємність Ni, виміряна ентальпійним (a) та скануючим (b) методами.

Вимірювання теплоємності були проведені [9] також на Ni та Ti, які являють собою матеріали, що володіють тепловими аномаліями. Особливість теплоємності нікелю полягає в аномалії магнітного переходу при 631 К. Результати, отримані для нікелю ентальпійним методом, показані на рис. 22 (a). Вимірювання проводились чотири рази для декількох зразків різної товщини, чотири серії даних узгоджуються одна з одною в межах  $\pm 3\%$ , а також добре узгоджуються з літературними даними, хоча значення вихідних даних дещо нижчі. Таким чином, за допомогою цієї установки DSC, навіть за наявності теплової аномалії, теплоємність може бути визначена з точністю до  $\pm 3\%$ .

Вимірювання теплоємності були проведені [9] також за допомогою скануючого методу способом довгого сканування в інтервалі температур 473–673 К. Результати показані на рис. 22 (б). Спосіб сканування при визначенні температури переходу виявився точнішим, ніж метод ентальпії. Температура переходу, спостережувана в цьому дослідженні, була 629 К

## Висновки

1. Розглянуто класичні та сучасні методи визначення теплоємності кристалів. Проаналізовано теоретичні основи методів.
2. Особливу увагу зосереджено на описі принципових схем установок та оцінці точності даних методів.
3. Наведено основні аналітичні вирази для знаходження кількісної характеристики теплоємності матеріалів.

Наведено як методи, що отримали широке застосування у ВНЗ при вивченні теплових властивостей матеріалів (низькотемпературна калориметрія, методи змішування, охолодження, термічного аналізу, порівняння швидкостей охолодження зразків, контактного тепломіра, водяного калориметра та вакуумного ізолюваного калориметра) так і установки, які використовуються науковцями при проведенні досліджень (УУНТ, адіабатний кріостат анероїдного типу, БКТ-3 та диференціальні скануючі калориметри).

Перевагами описаних методів є висока точність вимірювань, можливість цифрової обробки результатів експерименту, що зменшує похибку вимірювань і прискорює процедуру їх виконання. Установки БКТ-3, АТКПТМ та DSK204F1 є повністю автоматизованими і контроль за дотриманням адіабатичності умов виконання вимірювань здійснюється за допомогою персонального комп'ютера. Для вимірювань приладами для диференціальної скануючої калориметрії та DSC204F1 достатньо кілька міліграм досліджуваної речовини. Ще однією істотною перевагою є те, що установки БКТ-3, АТКПТМ та

прилад для диференціальної скануючої калориметрії [12] не обмежуються тільки вимірюванням теплоємності, а дають можливість знаходити інші термодинамічні величини. Автоматизовані установки також забезпечуються програмним забезпеченням, що спрощує проведення розрахунків і зводить їх до виконання простих операцій.

Проте, існує ряд недоліків. Серед них – необхідність математичної обробки результатів експерименту, ускладнених введенням уточнюючих коефіцієнтів (теплового еквівалента термометра для водяного калориметра та водяного еквівалента термометра у методі змішування). Висока вартість конструкції може бути виправдана досягненням високої точності вимірювань (похибка не перевищує 3%). Також важливо зазначити, що автори [9] висловлюють сумнів щодо достовірності результатів, отриманих за допомогою РПД і визнають, що даний прилад потребує подальшого дослідження і удосконалення.

*Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі досліджень та обговорення їх результатів.*

*Робота виконана згідно наукових проектів МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185) та ДФФЛ України (державний реєстраційний номер 0113U003689).*

**Волочанська Б.П.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Б.Н. Бушманов, Ю.А. Хромов, Физика твердого тела. Учебн. Пособие для вузов (Высшая школа, Москва, 1971).
- [2] Л. Жирифалько, Статистическая физика твердого тела (Мир, Москва, 1975).
- [3] В.С. Погорелов, О.В. Слободянюк, О.А. Спиченко, О.І. Конділенко, Б.М. Шутов, Фізичний практикум. Частина II. Молекулярна фізика (КНУ, Київ, 2004).
- [4] М.О. Галушак, Г.І. Антошук, Г.С. Подвальних, Д.М. Фреїк, Курс фізики. Основи молекулярної фізики і термодинаміки: Навч. посібник (ІСДОУ, Київ, 1993).
- [5] В.И. Зиненко, Б.П. Сорокин, П.П. Турчин, Основы физики твердого тела (Издательство Физико-математической литературы, Москва, 2001).
- [6] Загальна фізика: Лабораторний практикум: Навч. посібник для пед. ін-тів. За заг. ред. І.Т. Горбачука (Вища школа, Київ, 1992).
- [7] Н.И. Смирнова, А.В. Маркин, Прецизионные калориметрические измерения: аппаратура, методики. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем» (Нижегород, 2006).
- [8] A.G. Cole, J.O. Hutchensr, A. Robie, J.W. Stou. Journal of the American Chemical Society, 82(18), 4807 (1960).
- [9] Y. Takahashi. High-temperature heat-capacity measurement up to 1500 K by the triple-cell DSC. Pure & Appl. Chem., 69(11) 2263 (1997).
- [10] A. Berge, B. Adl-Zarrabi, C.-E. Hagentoft, Frontiers of Architectural Research, 2, 476 (2013).
- [11] С.В. Матренин, Определение теплоемкости металлов: Методическое указание по выполнению лабораторных работ по курсу «Механические и физические свойства материалов» для студентов направления 150600 – Материаловедение и технологии новых материалов (Изд. ТПУ, Томск., 2006).

[12] K.L. Ramakumar, M.K. Saxena, S.B. Deb, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 66, 387 (2001).

B.P. Volochanska

**Methods of Heat Capacity Measurements of Crystal (Review)***SHEE "Vasyl Stefanyk Precarpathian National University"*  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [bvolochanska@i.ua](mailto:bvolochanska@i.ua)

The analysis of the basic methods of heat capacity measurements of solids and construction schemes of devices for implementation these techniques have been shown. The general theoretical and empirical formulas allow to quantify the magnitude of the heat capacity using these techniques. Reviewed measurement accuracy for the methods have been described and the causes of the errors of measurement have been analyzed.

**Keywords:** heat capacity, measurement methods, crystals.

УДК 544.77.03

ISSN 1729-4428

Н.М. Вигнан, Ю.Б. Халавка, П.М. Фочук

**Резонансний безвипромінювальний трансфер енергії в нанорозмірних системах та його практичне застосування***Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,  
м. Чернівці, 58012, Україна; e-mail: [y.khalavka@chnu.edu.ua](mailto:y.khalavka@chnu.edu.ua)*

У роботі представлено огляд останніх досягнень у вивченні процесу резонансного трансферу енергії у системах із напівпровідниковими та металічними наночастинками. Описано теоретичні аспекти резонансного енергообміну як у простій парі донор-акцептор, так і у складних системах, що містять множинну акцепторних частинок (композитні плівки). Наведено приклади застосування явища безвипромінювального резонансного енергетичного трансферу в аналітичних цілях та в області проектування люмінесцентних концентраторів світла.

**Ключові слова:** квантові точки, металічні наночастинки, резонансний трансфер енергії, фотолюмінесценція.

*Стаття постуила до редакції 20.05.2014; прийнята до друку 15.06.2014.*

**1. Теорія резонансного безвипромінювального трансферу енергії Фьорстера**

Енергообмін між збудженими атомами, молекулами, йонами чи іншими частинами фізичних систем – широко розповсюджене явище. Найбільш простим і наочним прикладом є гасіння люмінесценції флуорофора, яке відбувається внаслідок взаємодії збуджених і незбуджених молекул, або ж навпаки – сенсibilізація люмінесценції, тобто виникнення люмінесценції незбуджених молекул. Вперше явища, пов'язані з переносом енергії і дезактивацією збуджених молекул, були виявлені в ранніх дослідженнях люмінесценції розчинів органічних барвників. Характерною рисою таких процесів була деполаризація люмінесценції і її концентраційне гасіння, а також гасіння люмінесценції сторонніми речовинами.

На ранніх етапах досліджень гасіння люмінесценції пояснювали як результат зіткнення збуджених молекул з молекулами-гасниками аналогічно взаємодії молекул чи атомів у газах на основі уявлень про зіткнення другого роду. Такий підхід добре узгоджувався з теорією у випадку наявності сторонніх речовин, особливо після того, як були враховані особливості руху молекул в рідинах. Оскільки вже перше зіткнення призводить до дезактивації збудженої молекули, кінетика процесу

визначається дифузією і тому сильно залежить від в'язкості розчину. Проте спроби застосувати такий підхід до концентраційного гасіння чи деполаризації люмінесценції виявились невдалими. Вперше Ж. Перрен [1], а потім більш детально Ф. Перрен [2] спробували пояснити концентраційні явища в розчинах флуорофорів як результат молекулярної індукції – далекодіючої електромагнітної взаємодії збудженої і незбудженої молекули, подібно до взаємодії класичних електронних дипольних осциляторів. Проте в рамках цієї теорії не були враховані процеси релаксації, що призводило до кількісно неправильних результатів.

Перша задовільна теорія переносу енергії в конденсованих середовищах для молекул одного і того ж флуорофора (так званий гомо-трансфер), була розвинута Т. Фьорстером у 1948 році [3]. В її основі лежить теорія збурень в адіабатичному наближенні. Припускається, що трансфер енергії відбувається внаслідок слабкої диполь-дипольної взаємодії між збудженими (донорними) та незбудженими (акцепторними) молекулами. У результаті донорна молекула повертається в основний стан без випромінювання поглинутого кванта, натомість молекула-акцептор переходить у збуджений стан, випромінюючи в подальшому квант світла меншої енергії. Взаємодія між донором і акцептором настільки незначна, що не змінює початкові оптичні спектри молекул. Слід зазначити, що резонансний енергетичний трансфер за Фьорстером (Förster resonance energy transfer, FRET) принципово відрізняється від процесу передачі енергії оптичного



збудження, внаслідок якого має місце випромінювання кванта світла донором та перепоглинання його акцептором. На відміну від перепоглинання, у процесі резонансної передачі енергії не бере участі реальний фотон і перехід акцептора у збуджений стан відбувається безвипромінювально.

У 1949 році Фьорстер розширив теорію для випадку, коли основний електронний перехід молекули-донора відбувається із більшим енергетичним стрибком  $E_D = S_1^D - S_0^D$  у порівнянні із електронним переходом акцепторної молекули  $E_A = S_1^A - S_0^A$  (рис. 1) [4]. На початковому етапі енергетичний трансфер від донора до акцептора є резонансним або ізо-енергетичним, тобто передача енергії зі збудженого рівня донора  $S_1^D$  може відбуватись лише на вібраційний рівень акцептора  $S_1^{A*}$ . Наступним кроком є швидка (зазвичай менше пікосекунди) дисипація енергії, що призводить до переходу акцептора в енергетичний стан  $S_1^A$ . Процес розсіювання енергії відбувається значно швидше, ніж процес енергетичного трансферу, тому FRET називають одностороннім процесом ("one way process") [5]. Хоча зворотній трансфер залишається можливим, його ймовірність істотно зменшується внаслідок термодинамічних обмежень, адже термічне збудження акцептора на рівень  $S_1^{A*}$  є малоімовірним.

Припускаючи, що молекули донора і акцептора є "точковими" диполями (відстань та довжина хвилі резонансного випромінювання значно перевищують їх довжину) та розглядаючи широкі суцільні спектри флуорофорів як неперервні (що дало змогу використати рівняння теорії збурень для ймовірності енергетичного переходу), Фьорстер отримав вираз для швидкості енергетичного трансферу:

$$k_{ET} = \frac{9c^2 k^2}{8\pi^4 \tau_D R^6} \int_0^\infty \frac{I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda)}{\lambda^4} d\lambda \quad (1)$$

де  $c$  — швидкість світла,  $n$  — показник заломлення середовища,  $k^2$  — фактор взаємної просторової орієнтації донора і акцептора (для ізотропно орієнтованих диполів  $k^2 = 2/3$ ),  $\tau_D$  — випромінювальний час життя донора у збудженому стані за відсутності акцептора. Оскільки ці параметри є константами, перший множник формули є константою сам по собі. Вирішальну роль для швидкості FRET відіграє відстань між донором і акцептором ( $R$ ) та інтеграл перекриття оптичних спектрів поглинання акцептора та випромінювання донора, який можна порохувати, знаючи площу нормованого спектру емісії донора ( $I_D(\lambda)$ ) та молярний коефіцієнт екстинкції акцептора ( $\epsilon_A(\lambda)$ ).

Для зручності формулу (1) можна переписати у вигляді:

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \quad (2)$$

де  $R_0$  — так званий радіус Фьорстера — критична відстань, на якій ймовірність передачі енергії від

донора до акцептора рівна ймовірності спонтанної дезактивації донора. Враховуючи (1), радіус Фьорстера можна визначити як

$$R_0 = 0,0211 \left(\frac{k^2 QY}{n^4}\right)^{1/6} \quad (3)$$

де  $QY$  — квантовий вихід люмінесценції донора за відсутності акцептора.

Враховуючи, що поряд із резонансним енергообміном можуть відбуватись процеси випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінації збуджених електронів, ефективність FRET можна записати як:

$$E_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_r + k_{nr} + k_{ET}} \quad (4)$$

де  $k_r$ ,  $k_{nr}$  і  $k_{ET}$  — швидкість випромінювальної, безвипромінювальної рекомбінації і енергетичного трансферу відповідно. Тут ефективність резонансної передачі енергії  $E$  фактично означає квантовий вихід

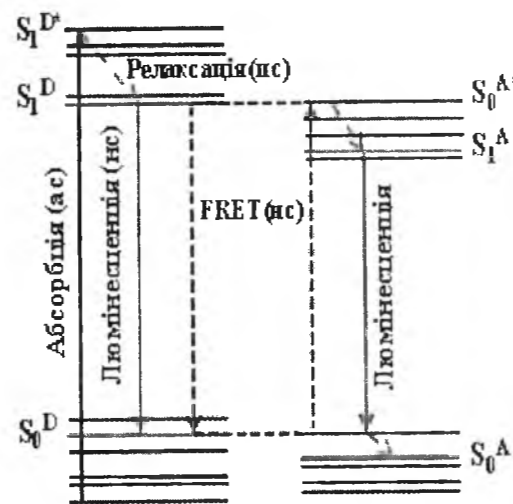


Рис. 1. Схематичне зображення процесу енергетичного трансферу. Після поглинання фотону донором, енергія передається резонансно, тобто ізо-енергетично, на вібраційний рівень акцептора  $S_1^{A*}$ . Наступним етапом є швидка дисипація енергії та перехід акцептора в енергетичний стан  $S_1^A$ .

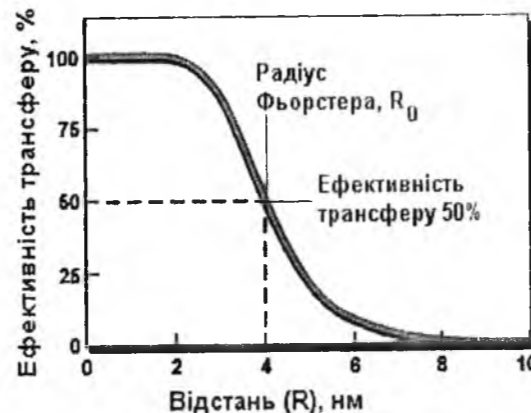


Рис. 2. Залежність ефективності FRET від відстані між донором і акцептором.

енергообміну, тобто частку від загальної кількості енергії, що припадає на енергетичний трансфер.

Враховуючи формулу (2) та записавши  $\tau_D$  як  $(k_r + k_{nr})^{-1}$  отримаємо:

$$E_{ET} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6} \quad (5)$$

Із формули (5) випливає, що радіус Фьорстера — це характеристична відстань, на якій ефективність резонансної передачі енергії складає 50 % (рис. 2).

Наближено отримати залежність швидкості та ефективності енергетичного трансферу від відстані можна із аналізу так званого "золотого правила Фермі" [6] для диполь-дипольної взаємодії. У наближенні цього правила швидкість енергетичного трансферу є добутком елементів взаємодії донора ( $F_D$ ) та акцептора ( $F_A$ ):  $k_{ET} \approx F_D \cdot F_A$  [7]. Елементи взаємодії включають напруженість електричного поля диполя та можуть бути спрощені таким чином, що їх залежність від відстані є єдиною функцією геометричного розташування. Відомо, що поблизу простого диполя напруженість електричного поля спадає як функція оберненої відстані у третій степені, тому  $F \approx 1/R^3$ . Швидкість FRET, що відбувається між двома диполями, може бути легко знайдена як  $k_{ET} \approx F_D \cdot F_A \approx 1/R^3 \cdot 1/R^3 \approx 1/d^6$ . Отже, для точкових диполів швидкість та ефективність енергетичного трансферу обернено пропорційна відстані у шостій степені (рис. 2), що відповідає класичному випадку резонансної передачі енергії за Фьорстером.

Слід зауважити, що FRET відбувається на відстанях, де переважає диполь-дипольна взаємодія ( $10 - 100 \text{ \AA}$ ). На істотно менших дистанціях необхідно враховувати електромагнітні взаємодії вищих порядків, включаючи взаємодію між дипольними та квадрупольними моментами донора й акцептора. Мультипольні взаємодії описані у роботі Декстера [8], який також поширив теорію резонансного енергетичного трансферу на заборонені переходи та врахував обмінні процеси. Основа теорії Декстера включає наступні елементи: перекриття дипольних полів донора й акцептора, перекриття дипольного поля донора та квадрупольного поля акцептора та обмінний ефект. У типових системах ці процеси забезпечують передачу енергії на відстанях менших 1 нм, де починають помітно перекриватись хвильові функції, що й призводить до виникнення обмінних процесів та навіть тунельного ефекту електронів і дірок. Опис цих ефектів виходить за рамки огляду, детальніше він описаний у більш спеціалізованих виданнях, наприклад [9].

У подальшому ж ми зосередимо увагу на особливостях резонансного трансферу у системах на основі КТ та металічних наночастинок (МНЧ), а також наведемо деякі приклади експериментальних та прикладних досліджень у цій області.

## II. Особливості процесу резонансного енергообміну у неорганічних нанорозмірних системах

Із відкриттям унікальних оптичних властивостей нанорозмірних напівпровідникових кристалів (квантових точок, КТ) як нового типу флуорофорів [10-13], значну увагу привертають процеси енергетичного трансферу, які, як виявилось, можуть мати місце у системах на основі КТ різної природи. Хоча КТ володіють сильним дипольним моментом [14], зрозуміло, що природа високоенергетичних станів таких кристалів інша. Відомо, що процеси поглинання енергії квантовими точками відбуваються внаслідок утворення екситонів у вищому збудженому енергетичному стані (енергія поглинутого випромінювання відповідає ширині забороненої зони КТ), у той час як процеси випромінювання (люмінесценції) є результатом рекомбінації екситонів із нижчого збудженого енергетичного стану. Різниця між вищим і нижчим збудженим енергетичним станом екситону відповідає зсуву Стокса.

Енергетичний трансфер між КТ є результатом електромагнітної взаємодії екситонів донорної та акцепторної частинки та відбувається у три етапи: швидка релаксація екситонів донора із вищого у нижчий збуджений енергетичний стан, резонансний трансфер та швидка релаксація екситонів акцептора з подальшою випромінювальною рекомбінацією. Результатом такої взаємодії є збільшення інтенсивності та часу життя люмінесценції акцептора [15].

Внаслідок ефектів розмірного квантування, притаманних КТ (залежності енергії забороненої зони від розміру частинок), стає очевидним факт, що у полідисперсних системах із КТ менші із них є донорами, оскільки перехід електронів у зону провідності відбувається із більшим енергетичним стрибком (рис. 1), у той час як частинки більшого радіусу є акцепторами завдяки меншому значенню енергії забороненої зони, яка може бути близькою (резонансною) до енергії люмінесценції донора. Як і у випадку органічних барвників, ефективність FRET між КТ сильно залежить від ступеня наближення системи до резонансних умов (максимальне наближення енергії поглинання акцептора до енергії випромінювання донора), якому відповідатиме максимальне перекриття спектрів поглинання акцептора та випромінювання донора.

Для систем із КТ існують відмінності і під час обрахунку основних параметрів FRET. Так, використовуючи формулу (1) для опису енергетичного трансферу між КТ, необхідно врахувати кілька факторів [5]. Модель Фьорстера враховує точкову природу донорних і акцепторних молекул (відстань між диполями значно більша, ніж їх розмір). У випадку енергетичного трансферу між нанокристаллами ця умова не є строго справедливою. Коливні диполі в нанокристаллах не можна розглядати як точкові, окрім цього, важливу роль

відіграють локальні поля, створені поверхневим зарядом частинок. Деякі відмінності також виникають при обрахунку інтегралу перекриття, адже спектральний розподіл емісії донора  $I_D(\lambda)$  і поглинання акцептора  $\epsilon_A(\lambda)$  має бути симетрично розширеним, що майже завжди є характерним для органічних барвників за кімнатної температури. Проте спектри емісії і поглинання КТ, навіть за кімнатної температури, розширені несиметрично. У зв'язку із цим швидкість енергетичного трансферу необхідно розраховувати для кожної (однорідної) підмножини спектрального розподілу емісії донора і поглинання акцептора.

Тим не менш із певним наближенням формула (1) може бути використана для обрахунку параметрів енергетичного трансферу у системах із КТ, що підтверджує порівняння результатів, отриманих для КТ та органічних барвників. Так, час життя люмінесценції органічних барвників (приблизно 1 нс) значно менший, у порівнянні із КТ, тому швидкість FRET між КТ мала б також бути меншою. Проте цей ефект компенсується значно більшим значенням інтегралу перекриття спектру поглинання акцепторних КТ у порівнянні із органічними молекулами, тому процеси енергообміну між КТ і органічними флуорофорами, як і очікувалося, відбуваються із співмірною швидкістю. Зважаючи на це, теорія Фьорстера залишається цілком придатною для опису енергообмінних процесів у простій парі "донорна КТ - акцепторна КТ" – ефективність та швидкість енергообміну в такому випадку є функцією оберненої відстані у шостій степені (рис. 3, а).

Залежність швидкості та ефективності FRET від відстані може значно відхилитись від функції  $1/R^6$  у випадку енергетичного трансферу від донорної КТ до площини акцепторних КТ (наприклад, у композитній плівці, де концентрація доступних для трансферу акцепторів є значно вищою внаслідок суттєвого зменшення відстані). У зв'язку із цим необхідно враховувати взаємодію донорної із кожною доступною акцепторною частинкою, тому швидкість енергетичного трансферу можна записати наступним чином [16]:

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \sum_i \left( \frac{R_0}{R_i} \right)^6 \quad (6)$$

де  $r_i$  – відстань від центру донорної до центру кожної акцепторної частинки. Після інтегрування по нескінченній площині ефективність енергетичного трансферу визначатиметься за формулою:

$$E_{ET} = \frac{1}{1 + \frac{2d^4}{C_A \pi R_0^6}} \quad (7)$$

де  $C_A$  – концентрація акцептора,  $d = t + r_D + r_A$  – відстань між моношарами донора і акцептора, яка включає товщину шару-прокладки  $t$ , а також радіус донорної і акцепторної частинки ( $r_D$  та  $r_A$  відповідно). Як видно із формули (7), ефективність енергетичного трансферу від точкового донора до моношару

акцептора обернено пропорційна відстані у четвертій степені, на відміну від випадку простої пари донор - акцептор. Отже, у композитних плівках із донорними та акцепторними КТ ймовірність енергетичного трансферу буде вищою, а його ефективність буде обернено пропорційною відстані у четвертій степені (рис. 3, б).

Окрім КТ більшого розміру, акцепторами енергії можуть виступати наночастинки металів, для яких характерний індукований дипольний момент та локалізований плазмонний резонанс (ЛПР) [17] у області випромінювання КТ. Вперше спробу теоретично описати енергетичний трансфер від диноля до міжзонної металічної поверхні за аналогією до робіт Фьорстера зробили Шанс, Прок та Сілбей [18]. Пізніше Персон та Ланг [19] розвинули теорію безвипромінювального "гасіння" диполя поблизу нескінченної металічної поверхні, використавши реальний поверхневий потенціал електронів провідності металу. Теорія Персона та Ланга показала добре узгодження із експериментом та у випадку наночастинок металів як акцепторів енергії отримала назву nanopetal surface energy transfer (NSET). У рамках цієї теорії, оскільки напруженість електричного поля лінійно зменшується зі збільшенням відстані до металічної поверхні (є функцією  $1/d$ ), швидкість енергетичного трансферу від КТ до МНЧ можна наближено записати:  $k_{NSET} \approx F_D \cdot F_A \approx 1/d^3 \cdot 1/d \approx 1/d^4$  (рис. 3, в). Точно визначити швидкість NSET можна за формулою:

$$k_{NSET} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{d_0}{r_{DA} - r_A} \right)^4 \quad (8)$$

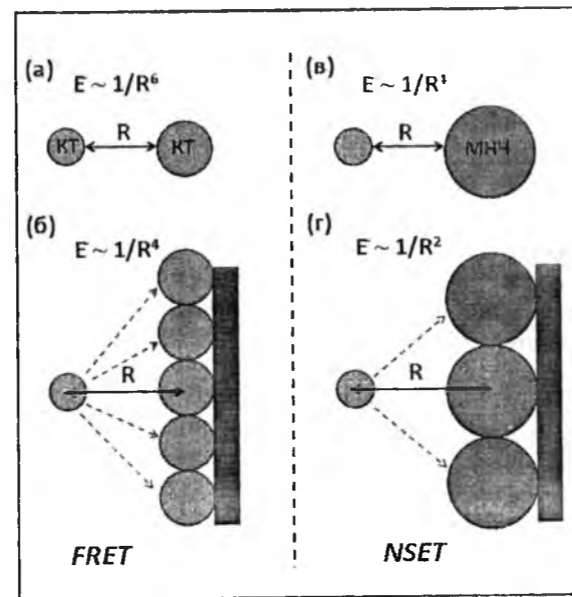


Рис. 3. Пропорційність ефективності енергетичного трансферу до відстані між донором та акцептором для систем "донорна КТ - акцепторна КТ" (а), "донорна КТ - моношар акцепторних КТ" (б), "донорна КТ - МНЧ (акцептор)" (в); та "донорна КТ - моношар МНЧ"(г).

де  $r_{DA}$  – відстань між КТ та МНЧ (яка включає радіус донора та товщину прокладки  $t$ ),  $r_A$  – радіус акцепторної частинки. Фізичний зміст величини  $d_0$  аналогічний радіусу Фьорстера – характеристична відстань, на якій ефективність NSET дорівнює 50 %. Отже, у випадку простої пари "КТ - МНЧ", швидкість NSET обернено пропорційна відстані у четвертій степені.

У випадку бішарової композитної структури (рис. 3, г) швидкість енергетичного трансферу від дипольної КТ до тонкої плівки МНЧ буде множиною швидкостей для кожної пари донор-акцептор [16]:

$$k_{NSET} = \frac{1}{\tau_D} \sum_i \left( \frac{d_0}{r_i - r_A} \right)^4 \quad (9)$$

Після інтегрування рівняння (9) ефективність NSET можна визначити за формулою:

$$E_{NSET} = \frac{1}{1 + \frac{3}{C_A \pi d_0^4} \frac{(d - r_A)^3}{3d - r_A}} \quad (10)$$

Як видно з формули (10), ефективність енергетичного трансферу від донорної КТ до тонкої плівки акцепторних МНЧ за механізмом NSET обернено пропорційна відстані у другій степені, на противагу простій парі "КТ - МНЧ".

Хоча підхід до теоретичного опису FRET і NSET дуже подібний (виглядає, що різниця між цими процесами полягає лише у різній дистанційній залежності ефективності енергетичного трансферу), фізична суть вказаних явищ все ж різна. Завершальним етапом FRET є випромінювання акцептором кванта світлової енергії, отриманої внаслідок електромагнітної взаємодії із донором – зрозуміло, що учасниками FRET можуть бути лише флуоресцентні сполуки (КТ в нашому випадку). При взаємодії КТ та МНЧ гасіння емісії перших також відбувається за рахунок електромагнітної взаємодії, хоча випромінювання кванта світла із нижчою енергією як завершальний етап енергетичного трансферу у класичному розумінні відсутнє у зв'язку із відсутністю заборонених зон у МНЧ. Разом з тим, трапляються випадки, коли ефективність енергетичного трансферу від КТ до МНЧ пропорційна  $1/R^6$ . Для опису такої взаємодії часто використовують термін "FRET", маючи на увазі саме дистанційну залежність ефективності чи швидкості енергетичного трансферу. Експериментально встановити механізм енергетичного трансферу від донорних КТ до акцепторних МНЧ можна із апроксимації ефективності енергетичного трансферу як функції відстані.

Ще одним цікавим проявом екситон-плазмонної взаємодії, який виходить за рамки теорії резонансного енергетичного трансферу, є підсилення інтенсивності люмінесценції КТ металічними частинками. У роботі [20] зазначається, що механізм взаємодії органічних флуорофорів із металічною поверхнею змінюється із відстанню. На дуже близьких відстанях ( $< 10 \text{ \AA}$ ) спостерігається випромінювальне підсилення люмінесценції, на

відстанях  $20 - 300 \text{ \AA}$  домінуючим є енергетичний трансфер (результатом якого є гасіння люмінесценції донора), на значно більших ( $> 500 \text{ \AA}$ ) відстанях мають місце флуоресцентні коливання внаслідок диполь-дзеркальних ефектів. Аналіз низки експериментальних робіт показує, що у випадку КТ як флуорофорів також має місце зміна механізму екситон-плазмонної взаємодії залежно від відстаней, на яких вивчається цей ефект. Проте для таких систем на даний момент не встановлено чітких дистанційних меж, на яких гасіння люмінесценції змінюється її підсиленням (до прикладу, автори роботи [21] спостерігали значне підсилення люмінесценції КТ наночастинками золота на 20 нм дистанції, де, враховуючи межі взаємодії барвників із металічними частинками, мав би переважати FRET). Ймовірно у цьому випадку дистанційна залежність механізму екситон-плазмонної взаємодії визначається не лише природою КТ, але і їх розміром, що безпосередньо впливає на величину дипольного моменту. Зрозуміло, що такі системи характеризуються широким набором можливих енергетичних донорів (та й акцепторів), навіть у межах КТ чи МНЧ однієї природи, що й призводить до деякої невизначеності критеріїв гасіння чи підсилення ФЛІ квантових точок наночастинками металів. Разом з тим, найімовірнішим все ж є трансфер енергії від КТ до МНЧ, з подальшим її конвертуванням у тепло, що проявляється як зменшення часу життя екситонів та пониження емісії КТ – говорять про так зване гасіння люмінесценції. Концентраційна залежність ефективності гасіння люмінесценції описується рівнянням Штерна-Вольмера [22]:

$$E_q = \frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} [A] \quad (11)$$

де  $I_0$  і  $I$  – інтенсивність люмінесценції за відсутності і наявності акцептора відповідно,  $[A]$  – концентрація акцептора  $K_{SV}$  – константа Штерна-Вольмера. Дані щодо гасіння люмінесценції інтерпретують як залежність  $I_0/I$  від  $[A]$ , яка в більшості випадків є лінійною. Звідси випливає, що  $K_{SV}^{-1}$  – це така концентрація акцептора, за якої  $I_0/I = 2$ , тобто інтенсивність люмінесценції донора зменшується на 50 %.

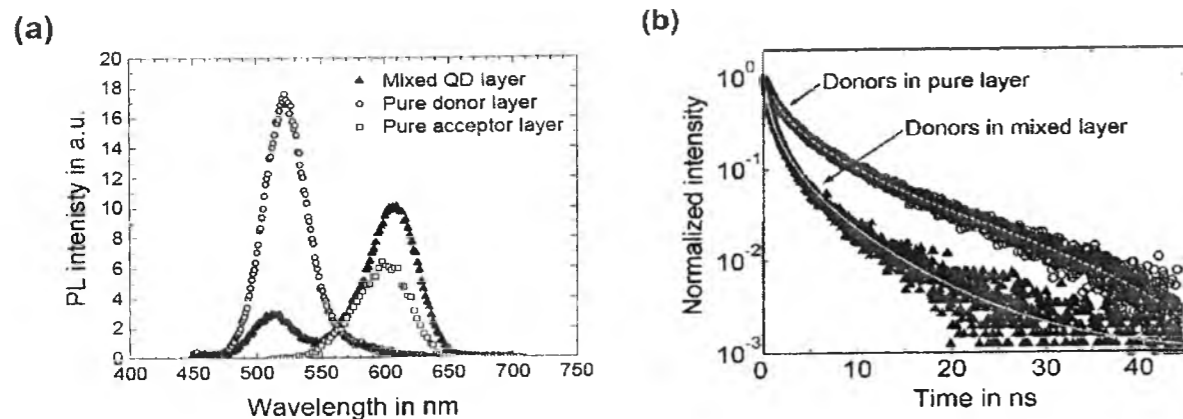


Рис. 4. (а) Спектри ФЛ окремих моноплівок донорних та акцепторних КТ CdTe (пунктирна лінія) та змішаної композитної плівки із співмірними концентраціями донора і акцептора (суцільна лінія); (б) криві затухання ФЛ донорних квантових точок у чистій (○) і змішаній (▲) моноплівці за співвідношення концентрації акцептора та донора 1:4,5 [24].

### III. Експериментальні дослідження резонансного енергообміну у системах із квантовими точками

Низка експериментальних робіт стосовно процесів енергообміну між КТ засвідчує, що резонансний енергетичний трансфер є широко розповсюдженим явищем у системах на їх основі. Саме із резонансною взаємодією пов'язують зміну оптичних характеристик КТ при осадженні їх у вигляді композитних полімерних плівок [23, 24]. При осадженні КТ із полідисперсного розчину у вигляді таких структур має місце суттєве збільшення ефективності енергетичного трансферу, пов'язане із зменшенням відстані між донорними і акцепторними частинками [23]. Як результат спостерігаються усі ознаки FRET: зсув спектру фотолюмінесценції (ФЛ) у довгохвильову область (область випромінювання акцепторних частинок), зменшення його ширини, збільшення інтенсивності і часу життя ФЛ акцепторних та зменшення інтенсивності і часу життя ФЛ донорних частинок.

Так, авторами роботи [24] досліджено резонансний енергообмін між КТ CdTe, осадженими на кварцову підкладку у вигляді двох структур – змішаної моноплівки та розділеної ізоляційним шаром сандвіч-структури “донор-поліелектроліт-акцептор”. За перекриттям спектрів поглинання акцепторних (діаметр 3,5 нм) та ФЛ донорних (діаметр 1,9 нм) КТ обчислене наближене значення радіусу Фьорстера (3,3 нм). Окрім того, автори враховують так звану зону виключення ( $R_{ex}$ ) [25] – найменшу можливу відстань між центрами частинок, яка включає їх радіус та товщину оболонки, утвореної стабілізатором (0,5 нм для ТГК). Враховуючи це, для донорних частинок  $R_{ex} \approx 3,2$  нм. Оскільки значення зони виключення є близьким до радіусу Фьорстера, автори роблять висновок, що розмір КТ сильно впливає на ефективність енергообміну, особливо у композитних структурах,

де частинки не можуть наблизитись на малу відстань. У змішаній плівці чітко спостерігається ефект енергетичного трансферу від донорних до акцепторних КТ, що проявляється як значне зменшення інтенсивності люмінесценції донора та збільшення інтенсивності люмінесценції акцептора (рис. 4, а).

Разом із тим зменшується середній час життя ФЛ донорних частинок (від  $\tau_D = 6,1$  нс в чистій плівці до  $\tau_{DA} = 3,0$  нс за наявності акцептора). Відповідно ефективність FRET, знайдена із рівняння  $E_{FRET} = 1 - \tau_{DA}/\tau_D$ , дорівнює  $59\% \pm 8\%$ , а швидкість енергообміну –  $(1,8 \pm 0,3)$  нс<sup>-1</sup> за співвідношення концентрації акцептора та донора 1:4,5. У роботі [24] також досліджено вплив відстані між донором та

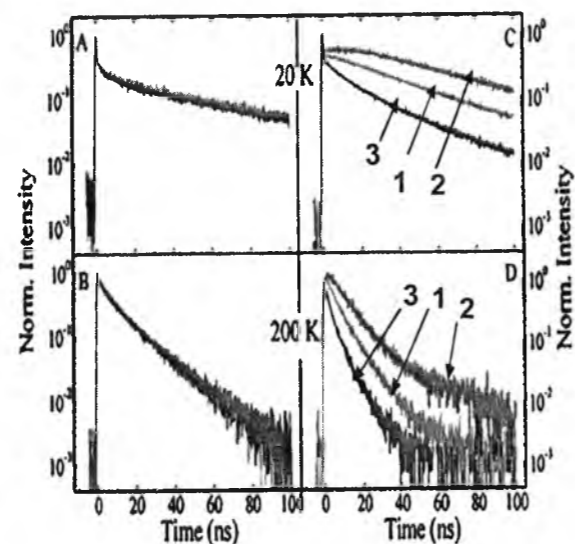


Рис. 5. Нормовані спектри затухання люмінесценції акцепторних КТ CdTe, розчинених у хлороформі (а, б) та осаджених на кварцову підкладку (с, д) за 20 і 200 К, отримані на максимумі (крива 1) та 20 нм зсуві в червону (крива 2) і блакитну (крива 3) область по відношенню до максимуму ФЛ [26].

акцептором та співвідношення їх концентрацій на ефективність FRET. Показано, що за високих концентрацій акцептора ( $0,65 \cdot 10^{17}$  моль<sup>-2</sup>) можна досягти ефективності енергетичного трансферу більше 90 %, у той час як підвищення інтенсивності ФЛ акцептора у цьому випадку буде незначним внаслідок сильного “екранування” донорних частинок. При зменшенні співвідношення акцептор:донор інтенсивність емісії акцептора зростає, оскільки збільшується кількість донорних частинок, доступних для передачі енергії. За співвідношення акцептор:донор 1:33 спостерігається збільшення інтенсивності ФЛ акцептора майже у 10 разів. Дослідження впливу відстані між моношарами донора і акцептора на ефективність FRET у сандвіч-структурі показало, що у випадку найменшого розділення (0,5 нм) спостерігається незначне гасіння емісії донора (ефективність енергообміну складає 60%), при цьому інтенсивність люмінесценції акцептора зростає у 2,5 рази. Подальше збільшення відстані, як і очікувалось, призводить до зменшення ефективності FRET, проте спроба апроксимації ефективності трансферу як функції відстані для встановлення механізму енергообміну у роботі відсутня.

Диполь-дипольний (або в загальному мультиполь-мультипольний) механізм енергетичного трансферу підтверджено температурними залежностями швидкості та ефективності енергетичного трансферу у твердих структурах на основі КТ CdTe [26]. Показано, що у розчині хлороформу із низькою концентрацією КТ процеси енергетичного трансферу відсутні, оскільки швидкість затухання ФЛ нанокристалів майже не залежить від довжини хвилі (рис. 5, а, б). Зі збільшенням температури зменшується час затухання ФЛ, при чому за 20 К спостерігається швидке початкове зменшення інтенсивності ФЛ, що відповідає рекомбінації екситонів із синглетного стану, яка відбувається до встановлення термічної рівноваги між синглетними і триплетними станами.

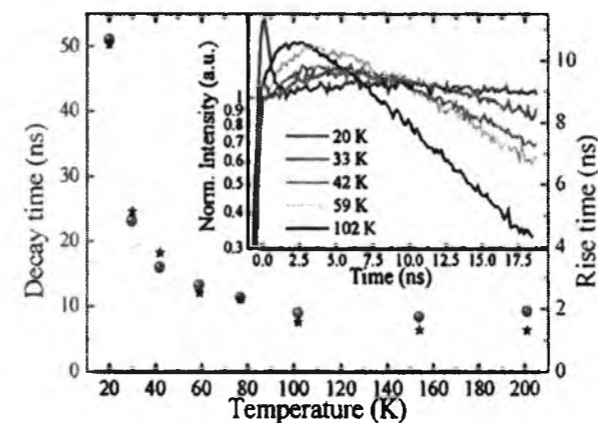


Рис. 6. Температурна залежність затухання (●) та збільшення (★) інтенсивності ФЛ акцепторних КТ CdTe, осаджених на кварцову підкладку. Вставка показує нормовані спектри затухання ФЛ за різних температур у перші 18 нс [26].

Проте у твердій структурі (рис. 5, с, д) чітко спостерігається залежність часу затухання ФЛ від її довжини хвилі за обох температур. Криві затухання ФЛ донорних частинок, отримані для менших довжин хвиль, показують швидше затухання ФЛ, у порівнянні із більшими довжинами хвиль. Для акцепторних КТ спостерігається повільніше затухання більших довжин хвиль, що пов'язано із енергетичним трансфером від донорних КТ. Строга залежність часу затухання люмінесценції від довжини хвилі вказує на трансфер енергії між КТ у твердій структурі.

На рис. 6 наведено температурну залежність часу затухання у порівнянні із температурною залежністю часу збільшення інтенсивності ФЛ акцепторних КТ. На кривих затухання ФЛ акцептора чітко видно початкове зростання інтенсивності ФЛ, час наростання якої визначається швидкістю енергетичного трансферу. Як видно із рис. 6, температурна залежність часу затухання та часу збільшення інтенсивності ФЛ акцепторних КТ має аналогічний характер, що вказує на диполь-дипольний механізм енергетичного трансферу, виходячи із наступних міркувань. Очікується, що у випадку диполь-дипольної взаємодії швидкість енергетичного трансферу буде пропорційною силі осцилюючих переходів [27] донора й акцептора. Можна припустити, що сила осцилюючого переходу акцептора як функція температури залишається незмінною (енергія ФЛ донора є резонансною до енергії переходу акцептора у збуджений стан). Але сила осцилюючої емісії донора строго залежить від температури і зменшується зі зменшенням температури внаслідок збільшення кількості триплетних станів. Оскільки експериментально обчислена швидкість енергетичного трансферу співмірна із швидкістю випромінювального затухання ФЛ у всьому дослідженому інтервалі температур, можна зробити висновок, що енергетичний трансфер відбувається за диполь-дипольним механізмом.

Каган та ін. [28, 29] вивчали енергетичний трансфер у щільно упакованих полідисперсних твердих структурах на основі донорних КТ CdS діаметром 3,2 нм (82 % надлишок) та акцепторних КТ CdS діаметром 6,2 нм. На основі спектроскопічних даних зроблено висновок про ефективний енергообмін між донорними й акцепторними частинками та пораховано критичну відстань, на якій ефективність передачі енергії дорівнює 50 % (4,8 нм), яка співпала із радіусом Фьорстера, визначеним із формули (1). Також із рівняння (1) знайдено швидкість енергообміну між сусідніми частинками та показано, що диполь-дипольна взаємодія є домінуючим механізмом енергообміну між найближчими КТ.

Автори роботи [30] спостерігали значене збільшення інтенсивності та часу затухання ФЛ КТ CdTe, діаметром 3,9 нм (акцепторів) та зменшення інтенсивності та часу затухання ФЛ КТ CdTe, діаметром 2,4 нм (донорів) під час змішування окремих колоїдних розчинів та утворення кластерів



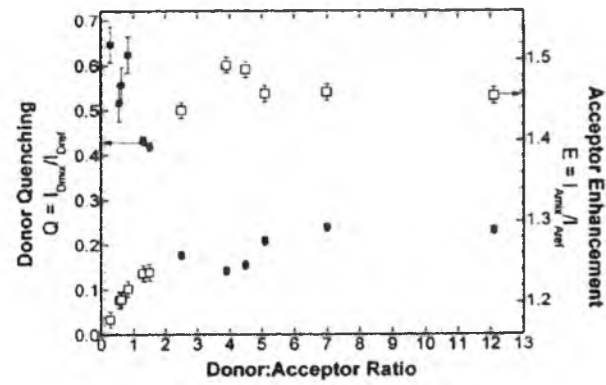


Рис. 7. Гасіння емісії донорних (ліва вісь) та підсилення емісії акцепторних (права вісь) КТ CdTe як функція співвідношення концентрації донора та акцептора [30].

за рахунок протилежного заряду поверхні донорних (модифікованих тіогліколевою кислотою) та акцепторних (модифікованих цистеїном) частинок. Із даних стаціонарної люмінесцентної спектроскопії (перекриття спектрів емісії донора та поглинання акцептора) визначено радіус Фьорстера у кластері "донор - акцептор" (3,9 нм). Також авторами досліджено залежність ефективності гасіння емісії донора та підсилення інтенсивності емісії акцептора від співвідношення донор:акцептор (рис. 7) та показано, що при збільшенні співвідношення донор:акцептор ефективність гасіння емісії донора зменшується та виходить на стає значення ( $\approx 23\%$ ) при співвідношенні компонентів  $> 5:1$ . Максимальне підсилення ФЛ акцептора (150%) спостерігається за співвідношення компонентів 4:1 і в подальшому залишається майже незмінним.

Автори роботи [31] встановили, що додавання надлишку йонів  $\text{Ca}^{2+}$  до суміші колоїдних розчинів КТ CdTe різних розмірів призводить до значного збільшення ефективності енергетичного трансферу від 2,5 нм ("зелених" (мається на увазі колір ФЛ - авт.)) до 3,2 нм ("червоних") КТ внаслідок утворення кластерів через електростатичне зв'язування йонів кальцію із карбоксильними групами на поверхні

частинок. Хелатоутворюючу дію йонів  $\text{Ca}^{2+}$  підтверджує і зменшення  $\xi$ -потенціалу ТКГ-стабілізованих КТ від -37 до -24 мВ за концентрацій  $\text{Ca}^{2+}$   $3,3 \cdot 10^{-5}$  моль/л та до -15 мВ за концентрації йонів  $\text{Ca}^{2+}$   $2,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Досліджено вплив співвідношення донорних та акцепторних частинок, а також концентрації йонів кальцію на люмінесцентні характеристики бінарних та потрійних ("зелених", "червоних" та ІЧ-випромінюючих КТ, діаметром 5,5 нм) кластерів. Показано, що за співвідношення "зелених" та "червоних" КТ 6,8:1 у бінарних кластерах спостерігається зростання емісії останніх на 77% за кімнатної температури. Зв'язування КТ у потрійні кластери вимагає двократного надлишку  $\text{Ca}^{2+}$ , у порівнянні із бінарними – вплив йонів кальцію стає помітним за їх концентрації  $6,7 \cdot 10^{-3}$  М, коли інтенсивність піків ФЛ зелених та червоних КТ починає зменшуватись, а випромінюючих у ІЧ області – збільшуватись (рис. 8, а).

Зміни інтенсивності ФЛ КТ у потрійних кластерах тривають аж до концентрації йонів  $\text{Ca}^{2+}$   $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. На рис. 8 (б) наведено залежність інтегральної інтенсивності нанокристалів у потрійних кластерах від концентрації йонів кальцію. Так, при додаванні йонів Са зменшується інтенсивність ФЛ "зелених" та "червоних" КТ, натомість інтенсивність ФЛ ІЧ-випромінюючих частинок зростає. Це вказує на енергетичний трансфер, під час якого ІЧ-випромінюючі КТ є акцепторами. Ці результати вказують на можливість концентрування світлової енергії та спрямування її до КТ із найменшою шириною забороненої зони шляхом утворення подібного роду структур.

Результати роботи [31] засвідчують, що системи, де відбуваються енергообмінні процеси, можуть знаходити практичне використання у сфері проєктування сонячних концентраторів. Окрім теоретичних вивчень процесів енергообміну у твердих щільно упакованих полідисперсних структурах на основі КТ [28, 29,] або ж у бінарних парах електростатично чи ковалентно зв'язаних КТ у

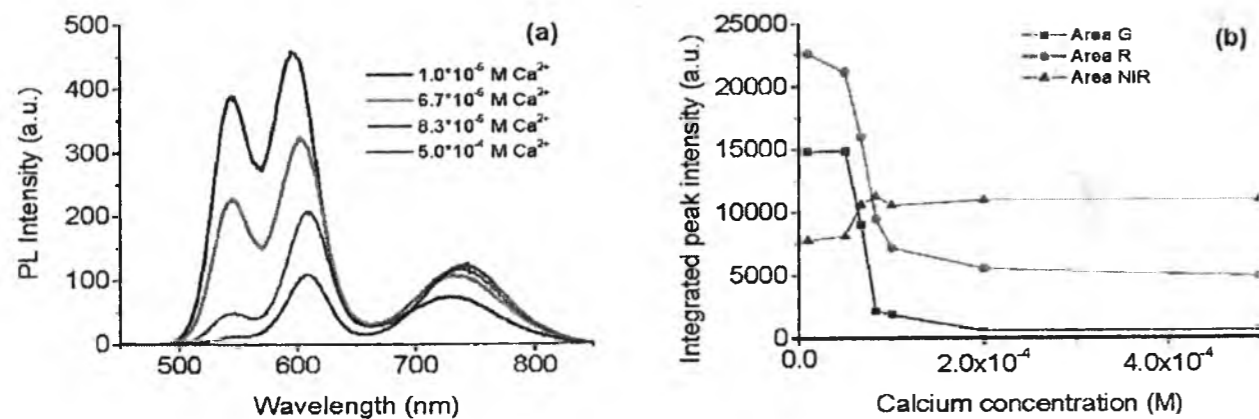


Рис. 8. (а) Спектри ФЛ потрійних кластерів КТ CdTe за різної концентрації йонів  $\text{Ca}^{2+}$ ; (б) залежність інтенсивності ФЛ зелених, червоних, та ІЧ-випромінюючих КТ у потрійних кластерах від концентрації йонів кальцію [30].

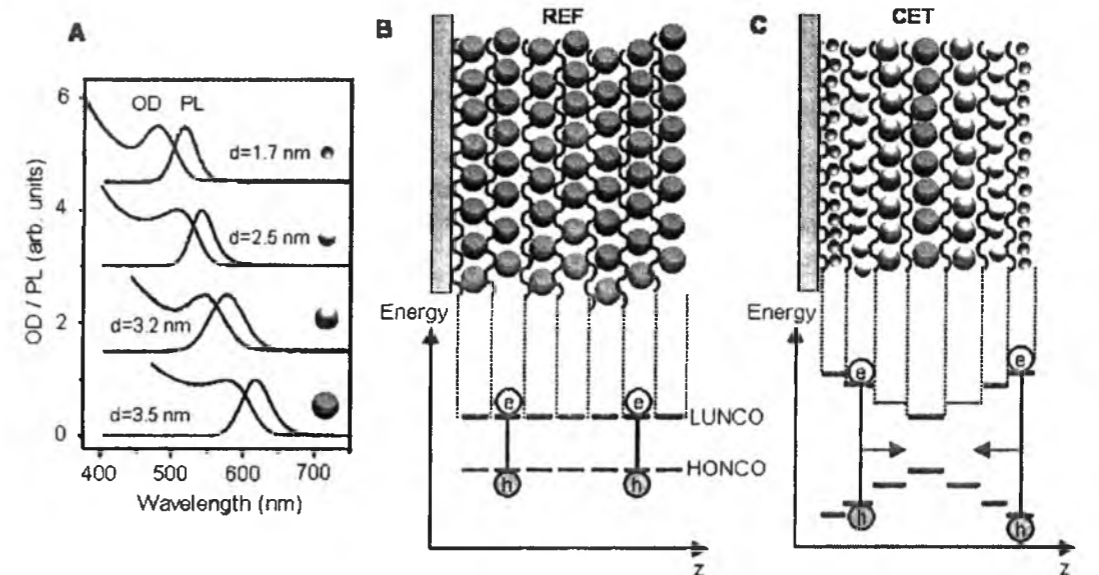


Рис. 9. (а) Спектри поглинання та ФЛ водних розчинів КТ CdTe різних розмірів, використаних для пошарової збірки; (б) схематичне зображення еталонного зразка (REF), що складається із 7 шарів найбільших (3,5 нм) КТ; внизу – схематичне зображення положень вищого зайнятого та нижчого незайнятого енергетичного рівня КТ (HONCO та LUNCO відповідно); (с) схематичне зображення структури, у якій реалізується каскадний енергетичний трансфер (CET): послідовна збірка КТ різного розміру; внизу – схематичне зображення каскадної енергетичної структури зразка CET [38].

вигляді порошку чи полімерної матриці [24, 32], багато досліджень спрямовані на проєктування твердотільних структур на основі КТ, де реалізується напрямлений енергетичний потік. У багатошарових структурах на основі КТ різних розмірів поглинута меншими (донорними) частинками енергія може концентруватись у моношарі більших (акцепторних) КТ. Перша із запропонованих структур такого типу складалась із двох моношарів КТ CdSe/ZnS різних розмірів, стабілізованих довгими ланцюгами триоктилфосфін оксиду, ковалентно зв'язаними із лінійними молекулами дитіолу [33]. Цій системі була характерна висока швидкість енергетичного трансферу ( $750 \text{ ps}^{-1}$ ), в той час як теоретично очікувана швидкість не мала б перевищувати  $38 \text{ ps}^{-1}$ . Роботі [33] передувало дослідження бішарової структури на основі тих же КТ, отриманої за допомогою техніки Ленгмюра-Блоджет, що дало можливість мінімізувати відстань між донорними та акцепторними частинками [34]. У результаті було продемонстровано досить високу швидкість енергетичного трансферу ( $120 \text{ ps}^{-1}$ ). Високі швидкості енергообміну спостерігали і в структурах, отриманих методом пошарової збірки ("layer by layer") [35]. Було показано, що напрямлений енергетичний трансфер призводить до міграції екситонів уздовж одновимірного ланцюга наночастинок CdTe, самоорганізованих шляхом часткового видалення оболонки стабілізатора [36].

Перша пошарова структура, у якій реалізується так званий каскадний енергетичний трансфер, була запропонована авторами робіт [37, 38]. Використовуючи КТ CdTe більшого розміру у кожному наступному шарі (рис. 9, с), автори отримали зонну структуру, схожу на ліжку. Для осадження такої плівки методом пошарової збірки

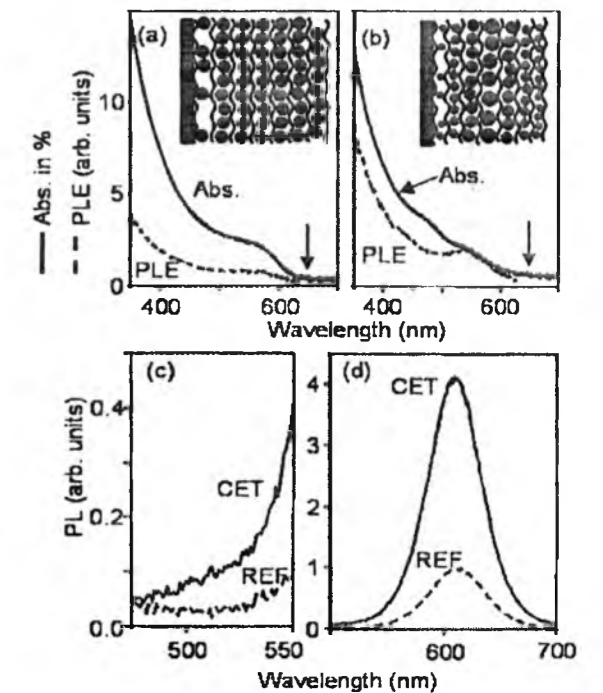


Рис. 10. (а) Схематичне зображення (верхня вставка) та спектри поглинання і збудження ФЛ еталонного зразка (REF); (б) – схематичне зображення (вверху) спектри поглинання та збудження ФЛ зразка CET (у випадку а і б довжина хвилі збудження дорівнювала: 650 нм (показано стрілкою)); с, d – спектри ФЛ еталонного та досліджуваного зразків за довжини хвилі збудження 350 нм [38].

використали КТ розмірами від 1,7 до 3,5 нм. Розмір частинок підбирали так, щоб забезпечити оптимальне перекриття спектру ФЛ попереднього шару менших частинок із спектром поглинання наступного шару



більших (рис. 9, а), що є важливою умовою ефективного трансферу енергії. Очікується, що в такій структурі може відбуватись спрямування екситонів до шару найбільших частинок, локалізованих у центрі "лійки".

Дані оптичної спектроскопії (рис. 10) показали, що в той час, як поглинання еталонного та досліджуваного зразка залишається майже незмінним, спостерігається чотирикратне збільшення інтенсивності ФЛ найбільших частинок, що знаходяться у центрі "лійки". Цей факт підтверджує наявність спрямованого енергетичного потоку та свідчить про високу ефективність енергетичного трансферу, що відбувається у вказаній системі. Таким чином можна значно підсилити інтенсивність ФЛ великих КТ, квантовий вихід люмінесценції яких незначний. Підсилення інтенсивності ФЛ акцепторних КТ може відбуватись не лише за рахунок енергетичного трансферу від донора. Автори припускають, що в гібридних плівках може мати місце трансфер екситонів із пасткових станів до випромінювального стану акцептора. Оскільки такий трансфер можливий за участі екситонів із невисоким надлишком енергії, їх зворотнє збудження у пасткові стани є менш імовірним, у порівнянні із високоенергетичними (початковими) екситонами, що також сильно впливає на квантовий вихід ФЛ запропонованої структури.

#### IV. Експериментальні дослідження резонансного енергообміну у системах із квантовими точками та металічними наночастинками

Енергообмін між металічними та напівпровідниковими наночастинками, результатом якого може бути гасіння чи підсилення люмінесценції КТ, привертає увагу багатьох дослідників як з теоретичної, так і з прикладної точки зору, адже результати досліджень у цій області можуть мати велике значення під час конструювання сенсорів, в основі роботи яких лежить явище енергетичного трансферу [39-41], або ж під час проектування люмінесцентних концентраторів світла із широким спектральним коридором поглинання і високим квантовим виходом ФЛ [42, 43]. Нагадаємо, що у випадку резонансного енергетичного трансферу МНЧ є акцепторами енергії – у системах за їх участі спостерігається гасіння емісії КТ. Іншим типом взаємодії між наночастинками металів та напівпровідників є так зване плазмон-індуковане підсилення ФЛ, умови виникнення якого у таких системах точно не встановлено.

Так, автори роботи [44] спостерігали значене підсилення інтенсивності ФЛ КТ CdTe (у 2,5 раза), осаджених на поверхню наночастинок срібла, стабілізованих полівінілпіролідом. Таке підсилення автори пояснюють двома можливими ефектами: взаємодією екситонів із сильно локалізованим електромагнітним полем на поверхні

наночастинок срібла, а також можливою пасивацією поверхні CdTe внаслідок координаційної взаємодії Cd-O між КТ і молекулами стабілізатора срібних наночастинок, що може призводити до зменшення кількості пасткових станів та щільної заселеності збудженого рівня. Восьмикратне підсилення інтенсивності люмінесценції КТ CdS, оточених міцелярними оболонками, має місце під час додавання до розчину наночастинок золота та утворення ансамблів "КТ-МНЧ" за рахунок хімічного зв'язування із тіольними групами на кінцях міцелярного ланцюга [21]. У кінцевому ансамблі МНЧ знаходились на відстані приблизно 20 нм від КТ. Підсилення ФЛ КТ зростає при збільшенні концентрації МНЧ та збільшенні довжини хвилі збудження. При цьому криві затухання ФЛ ансамблів "КТ-МНЧ" майже не відрізнялись від таких для чистого розчину CdS, що вказує на відсутність впливу плазмонного резонансу золотих наночастинок на збуджені стани чи шлях рекомбінації екситонів КТ, а отже підсилення їх ФЛ пов'язане безпосередньо із електромагнітним полем поблизу металічних наночастинок. Також було відмічено підсилення ФЛ колоїдних розчинів наночастинок CdTe, стабілізованих меркаптопропіоновою кислотою та диметиламіноетантіол гідрохлоридом під час додавання цитрат-стабілізованих наночастинок золота [45]. За оптимального відношення концентрації МНЧ до концентрації КТ (1:840) інтенсивність ФЛ останніх зростала у 3 рази, проте пояснення механізму підсилення ФЛ у роботі відсутнє.

Проте резонансний трансфер енергії все ж є найбільш поширеним явищем у системах із металічними та напівпровідниковими частинками. Автори роботи [46] спостерігали гасіння люмінесценції КТ CdTe, стабілізованих аміноетантіолом під час утворення комплексу із золотими наночастинками, вкритими тіопроміном, у подальшому конденсованим із амінокислотами із

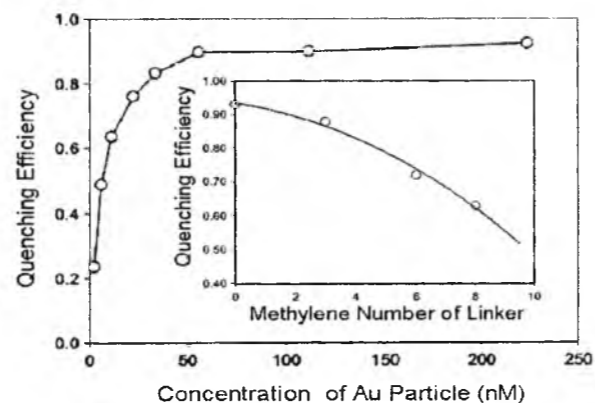


Рис. 11. Залежність ефективності енергетичного трансферу від КТ CdTe до наночастинок золота від концентрації останніх; вставка – залежність ефективності енергообміну від кількості метиленових ланок у лігандній оболонці акцепторних частинок [46].

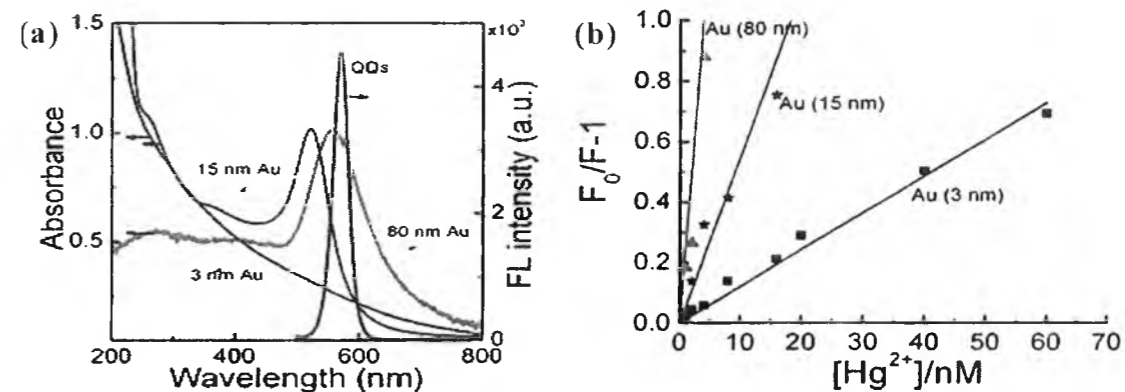


Рис. 12. (а) Нормовані спектри поглинання 3, 15 та 80 нм наночастинок золота та нормований спектр емісії ДНК-функціоналізованих КТ CdSe/ZnS; (б) – залежність інтенсивності гасіння ФЛ КТ CdSe/ZnS від концентрації іонів  $Hg^{2+}$  [47].

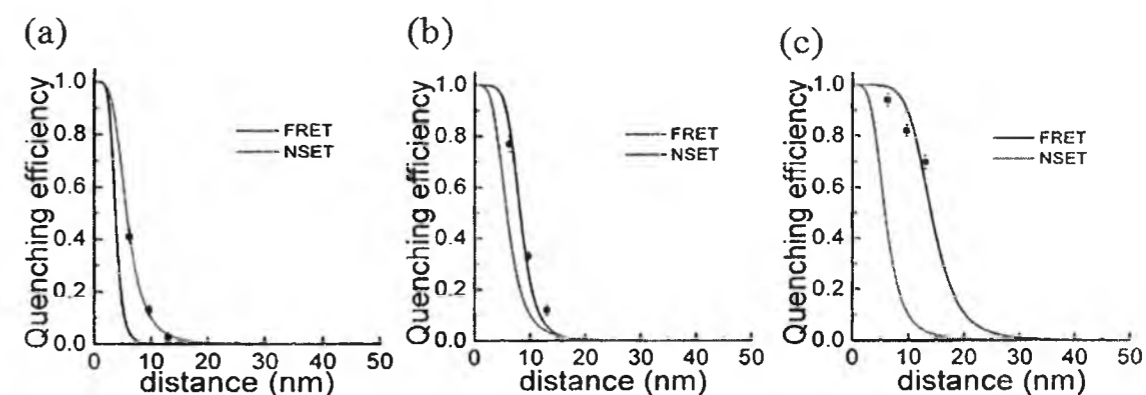


Рис. 13. Експериментальні та модельні криві залежності ефективності гасіння ФЛ квантових точок CdSe/ZnS наночастинками золота від відстані, побудовані із використанням теорії FRET та NSET для систем із діаметром МНЧ 3 (а), 15 (б) та 80 нм (с) [47].

різною кількістю метиленових ланок (від 3 до 8). Про утворення комплексу між негативно зарядженими МНЧ та позитивно зарядженими КТ свідчить динамічне зменшення інтенсивності та часу життя ФЛ розчину КТ при додаванні розчину золотих (акцепторних) частинок. У рамках теорії Фьорстера досліджено вплив відстані та концентрації наночастинок золота на ефективність енергетичного трансферу. Показано, що при збільшенні концентрації МНЧ із найкоротшою довжиною ланцюга ефективність енергетичного трансферу різко зростає та досягає сталого значення за концентрації наночастинок Au 50 нМоль/л (рис. 11).

Оскільки така концентрація акцептора відповідає молярному співвідношенню  $[МНЧ]:[КТ] = 1:10$ , можна стверджувати, що досліджувані ансамблі складаються із 10 КТ, електростатично зв'язаних із однією МНЧ. Також авторами описано залежність ефективності енергообміну від кількості метиленових ланок у лігандній оболонці акцепторних частинок (вставка на рис. 11). Із залежності  $E - R/R_0$  знайдено радіус Фьорстера для вказаної системи (3,8 нм).

Встановлено, що положення локалізованого плазмонного резонансу (ЛПР) металічних частинок по відношенню до спектру ФЛ КТ (рис. 12, а) сильно впливає не лише на ефективність енергетичного трансферу, а й на механізм енергообміну [47].

Авторами досліджено резонансний трансфер енергії від КТ CdSe/ZnS до золотих наночастинок різного розміру (3, 15 та 80 нм), зв'язаних у своєрідну гібридну систему з допомогою молекул ДНК. Додавання іонів  $Hg^{2+}$  призводило до гібридизації молекули ДНК та скорочення її лінійного розміру, у результаті чого спостерігали зменшення інтенсивності ФЛ КТ внаслідок енергетичного трансферу до МНЧ. Показано, що ефективність трансферу енергії сильно змінюється залежно від положення ЛПР МНЧ по відношенню до емісії КТ (рис. 12, б).

Так, наночастинки золота, діаметром 80 нм, проявляють сильний плазмонний резонанс в області випромінювання КТ, тому вони є найефективнішими акцепторами енергії. Оскільки у наведеній роботі золоті наночастинки починають гасити емісію КТ CdSe/ZnS лише при додаванні іонів  $Hg^{2+}$ , автори вважають доцільним використати рівняння Штерна-Вольмера (11) для опису ефективності гасіння ФЛ як функції концентрації  $Hg^{2+}$ . Як видно із рис. 12. (б) ефективність гасіння зростає зі збільшенням розміру МНЧ: для 3, 15 та 80 нм акцепторів константа Штерна-Вольмера дорівнює  $1,2 \cdot 10^7$ ,  $5,5 \cdot 10^7$  та  $2,6 \cdot 10^8$  моль<sup>-1</sup> відповідно. Крім цього, у роботі описано ефективність гасіння ФЛ як функцію відстані між КТ та МНЧ (рис. 13) та показано, що

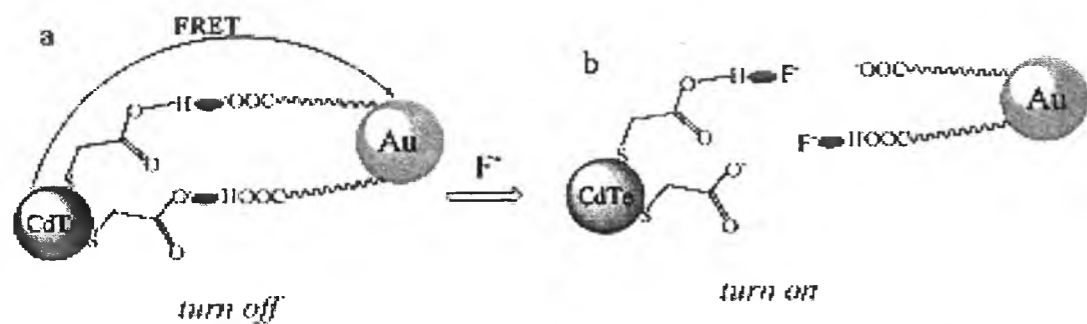


Рис. 14. (а) Схематичне зображення гібридної системи "КТ - МНЧ", зв'язаної водневими зв'язками, що забезпечує ефективний енергетичний трансфер; (б) руйнування водневих зв'язків молекул-лігандів флуорид-йонами, що призводить до збільшення відстані між КТ та МНЧ та зменшення ефективності FRET [36].

наближення системи до резонансних умов призводить до зміни механізму передачі енергії.

Як видно із рис. 13, наночастинки золота діаметром 3 нм (що майже не володіють ЛПП), гасять емісію КТ за механізмом NSET, відповідно до залежності ефективності гасіння від  $1/d^4$ . Ефективність гасіння ФЛ більшими частинками із сильним ЛПП краще описується як функцією  $1/d^6$ , тому автори припускають, що у цьому випадку взаємодія між КТ та МНЧ відбувається за механізмом FRET.

Вплив положення ЛПП акцептора по відношенню до емісії донора на механізм енергетичного трансферу підтверджено і в роботі [16]. Автори досліджували гасіння емісії КТ CdTe різних розмірів наночастинками золота у сандвіч-структурі, отриманій методом пошарового осадження на кварцову підкладку. Розміри КТ підбирали таким чином, щоб отримати ФЛ у різному діапазоні довжин хвиль. Як і в попередньому дослідженні, краще узгодження із теорією NSET автори спостерігали для КТ із нерезонансною ФЛ по відношенню до ЛПП золотих наночастинок. Для цих систем також характерним є порівняно велике значення радіусу Фьорстера (більше 6 нм), що вказує на сильнішу взаємодію МНЧ та КТ, люмінесценція яких зміщена у червону область по відношенню до ЛПП золотих наночастинок. Нами також показано, що перекриття оптичних спектрів поглинання наночастинок срібла із спектрами ФЛ квантових точок CdTe впливає на ефективність гасіння емісії останніх [48].

Увагу привертають також структури на основі донорних та акцепторних КТ, між шарами яких впроваджено наночастинки металів. У такому випадку МНЧ можуть впливати не лише на ФЛ квантових точок, а й на швидкість та ефективність енергетичного трансферу від донора до акцептора [20]. Авторами роботи [49] показано, що за низьких концентрацій ( $0,03 - 0,05 \cdot 10^{17}$  моль<sup>-2</sup>) золотих наночастинок, впроваджених між моношарами донорних (2,5 нм) та акцепторних (3,3 нм) КТ CdTe, спостерігається збільшення ефективності енергетичного трансферу від менших до більших КТ. Подальше збільшення концентрацій МНЧ призводить до сильного зменшення інтенсивності ФЛ акцепторних КТ, попри збільшення швидкості

резонансного трансферу від донора. Це пояснюється конкуренцією процесів плазмон-індукованого збільшення швидкості енергетичного трансферу та гасіння емісії акцептора золотими наночастинками. Разом із тим, результати роботи вказують на своєрідний ефект "антени", створений плазмонними частинками, що може бути використано для передачі

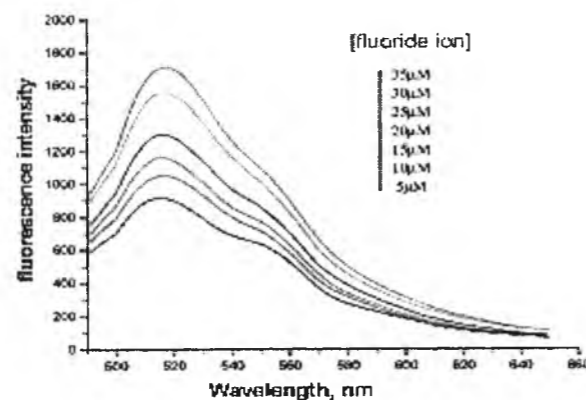


Рис. 15. Спектри флуоресценції нанорозмірної системи "CdTe - Au" за різної концентрації йонів F<sup>-</sup> [39].

енергії оптичного збудження на далекій відстані.

Прикладне застосування явища енергетичного трансферу між КТ та МНЧ можна продемонструвати на прикладі роботи [39]. Авторами запропоновано використовувати типову систему "ТГК-модифіковані КТ CdTe – цитрат стабілізовані МНЧ Au" як чутливий аналітичний інструмент для визначення концентрації флуорид-іонів у водних середовищах, принцип дії якого базується на ефекті модуляції сигналу FRET йонами F<sup>-</sup>. Так, при змішуванні водних розчинів донорних КТ та акцепторних МНЧ утворюються гібридні системи "КТ-МНЧ", компоненти яких зв'язані водневими зв'язками (рис. 14), що забезпечує високоефективний енергетичний трансфер та сильне гасіння ФЛ донора.

Додавання йонів F<sup>-</sup> призводить до руйнування водневих зв'язків між поверхневими молекулами-стабілізаторами внаслідок екранування гідрогену карбоксильної групи негативно зарядженими флуорид-йонами. Результатом цього є збільшення відстані між КТ та МНЧ, зменшення ефективності

FRET та збільшення інтенсивності ФЛ наночастинок CdTe, пропорційне до концентрації йонів F<sup>-</sup> (рис. 15).

У роботі наведено калібрувальний графік залежності інтенсивності ФЛ системи "CdTe-Au" від концентрації флуорид-іонів (у мікромолярному діапазоні). Дослідження впливу низки інших аніонів та катіонів на флуоресцентний відгук показало, що вказана система є високочутливою та високоселективною лише до флуорид-іонів, що пояснюється сильним нуклеофільним ефектом іону F<sup>-</sup> завдяки його високій електронегативності та малому розміру. Вказану систему детектування автори використали для визначення концентрації йонів F<sup>-</sup> у водопровідній воді, продемонструвавши високе узгодження результатів, отриманих за вищеописаним та стандартним (електрохімічним) методом, що підтверджує потенційну придатність вказаного наноансамблю до практичного застосування.

Ще одним цікавим прикладом використання явища гасіння люмінесценції квантових точок наночастинками металів як аналітичного інструменту є робота [40]. Автори пропонують простий, швидкий та чутливий метод визначення концентрації меламіну у коров'ячому молоці, який базується на осадженні наночастинок золота із нанорозмірного ансамблю "CdTe - Au" меламіном та відновленні ФЛ CdTe, інтенсивність якої пропорційна концентрації меламіну (рис. 16).

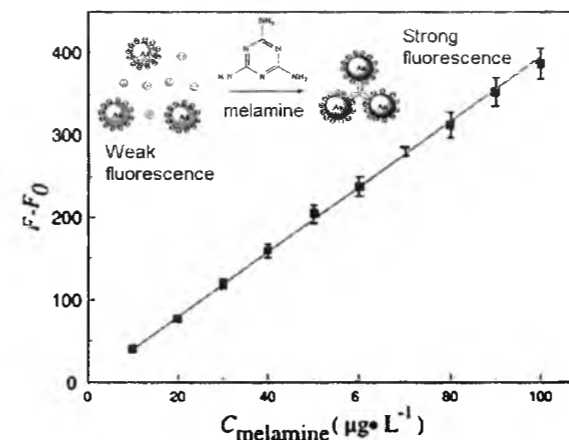


Рис. 16. Залежність відносного збільшення інтенсивності флуоресценції нанорозмірної системи "Au -CdTe" від концентрації меламіну [40].

Осадження золотих наночастинок меламіном автори підтверджують даними оптичної спектроскопії (поступова деградація спектрів поглинання наночастинок золота при збільшенні концентрації меламіну), в той час як додавання меламіну до розчину КТ практично не впливає на його спектральні характеристики. Отже, додавання меламіну до розчину, що містить наноансамблі CdTe-Au, призводить до осадження наночастинок золота та збільшення інтенсивності ФЛ наночастинок CdTe, яке і є детектованим аналітичним сигналом. Даний метод показав високу чутливість та точність. Так, нижня межа визначення меламіну у коров'ячому

молоці дорівнює 0,02 мг/л, а відносна похибка не перевищує 1 %.

За аналогією до попередніх робіт запропоновано високочутливий метод визначення концентрації конканаваліну А, що є одним із представників класу глікопротеїнів неімунної природи, здатних вибірково та обернено зв'язувати вуглеводи та глікополімери без порушення їх ковалентної структури. Метод базується на зменшенні ефективності FRET між наночастинками золота, стабілізованими манозою та квантовими точками із аміногрупою як кінцевою ланкою стабілізатора [41]. При змішуванні цих прекурсорів за рахунок водневих зв'язків утворюється ансамбль "КТ - МНЧ" із майже відсутньою ФЛ внаслідок енергетичного трансферу. Додавання конканаваліну А призводить до руйнування водневих зв'язків та відновлення інтенсивності люмінесценції КТ. Автори стверджують, що запропонований метод визначення концентрації конканаваліну А є більш простим та чутливим, у порівнянні із вже відомими, і може бути використаний для аналізу інших глікопротеїнів при заміні вуглеводневого стабілізатора на поверхні золотих наночастинок.

## Висновки

Резонансний безвипромінювальний трансфер енергії у системах, що містять квантові точки та металічні наночастинки лежить у основі сучасних аналітичних методів детектування речовин різної природи, що відзначаються високою точністю та чутливістю. Оскільки ефективність енергетичного трансферу строго залежить від відстані між його учасниками, це явище можна розглядати як "розумну" технологію візуалізації біологічних об'єктів чи вимірювання відстаней у нанометровому діапазоні. Крім цього, металічні частинки, впроваджені між шарами напівпровідникових, можуть відігравати роль своєрідних "антен" для передачі енергії оптичного збудження на довгій відстані; подібні структури можна використовувати і для проектування люмінесцентних концентраторів світла із широким спектральним коридором поглинання. Однак, незважаючи на чималу кількість наукових праць, у області досліджень енергообмінних процесів між квантовими точками чи квантовими точками і металічними наночастинками все ж залишається широке поле діяльності, спрямованої як на вдосконалення теоретичних засад, так і на пошук нових систем, де має місце енергетичний трансфер, та можливих напрямків їх застосувань.

**Вигнан Н.М.** – аспірантка кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів;  
**Халавка Ю.Б.** – к.х.н., асистент кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів;  
**Фочук П.М.** – д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів.

## Acknowledgment

This publication is based on the work supported by a grant from the U.S. Civilian Research & Development Foundation (CRDF Global) (Grant agreement UKC2-

7071-CH-12) with funding from the United States Department of State. The opinions, findings and conclusions stated herein are those of the author(s) and do not necessarily reflect those of CRDF Global or the United States Department of State.

- [1] J. Perrin, *Comptes Rendus* 177, 612 (1924).  
 [2] F Perrin, *Ann. Phys.* 12(10), 169 (1929).  
 [3] T. Furstner, *Ann. der Phys.* 6(2), 55 (1948).  
 [4] T Furstner, *Zts. für Naturforschung.* 4a, 321 (1949).  
 [5] A. L. Rogach., T. A. Klar, J. M. Lupton, A. Meijerink, J. Feldmann, *J Mater. Chem.* 19, 1208 (2009).  
 [6] P.A.M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society A.* 114(767), 243 (1927).  
 [7] C.S. Yun, A. Javier, T. Jennings, M. Fisher, S. Hira, S. Peterson, B. Hopkins, N. O. Reich, G. F. Strouse, *Am. Chem. Soc.* 127, 3115(2005).  
 [8] D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21, 836 (1953).  
 [9] R.E. Blankenship, M.T. Madigan, C.E. Bauer (Kluwer Academic Publishers Dordrecht, Boston, 1995).  
 [10] Y. Zhang, T. Wang, *Theranostics* 2(7), 631 (2012).  
 [11] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, *Science* 281(5385), 2013 (1998).  
 [12] P. Reiss, M. Protiere, L. Li, *Small* 5(2), 154 (2009).  
 [13] U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, *Nat. Methods* 5, 763 (2008).  
 [14] R.J. Warburton, C. Schulhauser, D. Haft, C. Schaflein, K. Karrai, J.M. Garcia, W. Schoenfeld, P.M. Petroff, *Phys. Rev. B.* 65, 113303 (2002).  
 [15] A.O. Govorov, J. Lee, N.A. Kotov, *Phys. Rev.* 76(12), 125308 (2007).  
 [16] X. Zhang, C.A. Marocico, M. Lunz, Valerie A. Gerard, Yurii K. Gun'ko, Vladimir Lesnyak, Nikolai Gaponik, Andrei S. Sussha, Andrey L. Rogach, A. Louise Bradley, *ACS Nano.* 6(10), 9283 (2012).  
 [17] M.A. Garcia, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 283001 (2011).  
 [18] R. Chance, A. Prock, R. Silbey, *Adv. Chem. Phys.* 37, 1 (1978).  
 [19] B.N. Persson, N.D. Lang, *Phys. Rev. B.* 26, 5409 (1982).  
 [20] E. Dulkeith, A. Morteani, T. Niedereichholz, T.A. Klar, J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* 89(20), 203002 (2002).  
 [21] T. Ribeiro, T. Prazeres, M. Moffitt, J. Farinha, *J. Phys. Chem.* 117(6), 3122 (2013).  
 [22] J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 2nd ed. (Kluwer Academic, New York, 1999).  
 [23] G.L. Ferri, R.H. Inman, B. Rich, A. Gopinathan, M. Khine, S. Ghosh, *Opt. Mater. Express.* 3(3), 383 (2013).  
 [24] M. Lunz, A.L. Bradley, W.Yu. Chen, Yu.K. Gun'ko, *ICTON* (2009), DOI:10.1109/ICTON.2009.5185310  
 Fluorescence Quenching of CdTe Nanocrystals by Bound Gold Nanoparticles in Aqueous Solution.  
 [25] P.K. Wolber, B.S. Hudson, *Biophys. J.* 28(2), 197 (1979).  
 [26] S.F. Wuister, R. Koole, C.D. Donega, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B.* 109(12), 5504 (2005).  
 [27] W. Demtruder, *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation* (Springer, Kaiserslautern, 2003).  
 [28] C.R. Kagan C.B. Murray, M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B.* 54(12), 8633 (1996).  
 [29] C.R. Kagan, C.B. Murray, M. Nirmal, M.G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* 76(9), 1517 (1996).  
 [30] C. Higgins, M. Lunz, A.L. Bradley, V.A. Gerard, S. Byrne, Y.K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, *Opt. Express* 18(24), 24486 (2010).  
 [31] S. Mayilo, J. Hilhorst, A.S. Sussha, Cornelia Höhl, Thomas Franzl, Thomas A. Klar, Andrey L. Rogach, Jochen Feldmann, *J. Phys. Chem.* 112(37), 14589 (2008).  
 [32] R. Osovsky, A. Shavel, N. Gaponik, L. Amirav, A. Eychmüller, H. Weller, E. Lifshitz, *J. Phys. Chem. B.* 109(43), 20244 (2005)  
 [33] S.A. Crooker, J.A. Hollingsworth, S. Tretiak, V.I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* 89, 186802 (2002).  
 [34] M. Achermann, M.A. Petruska, S.A. Crooker, V.I. Klimov, *J. Phys. Chem. B.* 107(50), 13782 (2003).  
 [35] G. Decher, *Science.* 277(5330), 1232 (1997).  
 [36] Z.Y. Tang, B. Ozturk, Y. Wang, N. A. Kotov, *J. Phys. Chem. B.* 108(22), 6927 (2004).  
 [37] T. Franz, T.A. Klar, S. Schietinger, A.L. Rogach, J. Feldmann, *Nano Lett.* 4(9), 1599 (2004).  
 [38] T.A. Klar, T. Franz, A.L. Rogach, J. Feldmann, *Adv. Mater.* 17(6), 769 (2005).  
 [39] Mei Xue, Xu Wang, Hui Wang, Dezhan Chen, Bo Tang, *Chem. Commun.* 47, 4986 (2011).  
 [40] M. Zhang, X. Cao, H. Li, F. Guan, J. Guo, F. Shen, Y. Luo, C. Sun, L. Zhang, *Food Chem.* 135(3), 1894 (2012).  
 [41] Kyung Rae Lim, Kwang-Soo Ahn, Won-Yong Lee, *Anal. Method.* 5, 64 (2013).  
 [42] F.J. Haug, T. Suderstrum, O. Cubero, V. Terrazzoni-Daudrix, C. Ballif, *J. Appl. Phys.* 104, 064509 (2008).

- [42] F.J. Haug, T. Suderstrum, O. Cubero, V. Terrazzoni-Daudrix, C. Ballif, *J. Appl. Phys.* 104, 064509 (2008).  
 [43] R. Reisfeld, *Opt. Mater.* 32(8), 850 (2010).  
 [44] L.M. An, Y.Q. Yang, W.H. Su, J. Yi, C.X. Liu, K.F. Chao, Q.H. Zeng, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 10(3), 2099 (2010).  
 [45] R. Li, S. Xu, C. Wang, H. Shao, Q. Xu, Y. Cui, *ChemPhysChem.* 11(12), 2582 (2010).  
 [46] J. Zhang, R. Badugu, J. R. Lakowicz, *Plasmonics.* 3(1), 3 (2008).  
 [47] M. Li, S.K. Cushing, Q. Wang, X. Shi, L.A. Hornak, Z. Hong, N. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.* 2(17), 2125 (2011).  
 [48] Н.М. Вигнан, О.В. Копач, Ю.Б. Халавка, *Науковий вісник Чернівецького університету : Зб. Наук. Праць. – Вип. 640. : Хімія*, 114 (2013).  
 [49] M. Lunz, X. Zhang, V.A. Gerard, Y.K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A.S. Sussha, A.L. Rogach, A.L. Bradley, *Phys. Chem.* 116 (50), 26529 (2012).

N.M. Vyhnan, Yu.B. Khalavka, P.M. Fochuk

### Nonradiative Resonance Energy Transfer in Nanoscale Systems and its Practical Application

The nonradiative resonant energy transfer in systems containing quantum dots and metal nanoparticles underlies an accurate and sensitive analytical methods. Because the efficiency of energy transfer depends strongly on the distance between the donor and acceptor this phenomenon can be used of imaging or measuring distances at nanoscale. In addition, metal particles embedded between layers of semiconductor can act as a sort of "antenna" for the energy transfer of optical excitation at long distances. Such structures can be used for designing fluorescent light concentrators with a wide spectral absorption corridor. This Feature Article provides an overview of recent advances in the study of resonant energy transfer in systems with semiconductor and metal nanoparticles. Theoretical aspects of resonance energy transfer between simple donor-acceptor pair and in complex systems containing an array of acceptor particles (composite films) is described. We have also collected an examples of the application of nonradiative resonant energy transfer for analytical studies and in the design of fluorescent light concentrators.

УДК 539.2:669.24

ISSN 1729-4428

Д.В. Герасименко, В.О. Заблудовський

## Вплив параметрів імпульсного струму на формування структури аморфних сплавів Co-W та їх термічну стабільність

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту  
ім. ак. В. Лазаряна, Україна, 49010 Дніпропетровськ, вул. ак. В. Лазаряна, 2, e-mail: DVG80@mail.ru

Методами рентгеноструктурного та диференціального термічного аналізів досліджено структуру та термічну стійкість сплавів Co-W, електроосаджених при постійному та імпульсному струмах. Встановлено, що на аморфізацію сплавів впливають режими осадження та концентрація аморфізуючого компоненту в електроліті. Показано, що при збільшенні вмісту вольфраму в сплаві, або при більш нерівноважних умовах електроосадження початок кристалізації зміщується в область більш високих температур.

**Ключові слова:** аморфно-кристалічна структура, імпульсний електроліз, диференціально-термічний аналіз, фаза

Стаття поступила до редакції 03.06.2013; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

У зв'язку з відкриттям унікальних фізичних властивостей сплавів на основі кобальту їх дослідження представляє науковий та практичний інтерес. Зазвичай аморфні структури отримують доволі складними та дорогими способами, наприклад, напленням в надвисокому вакуумі, молекулярно-променевої епітаксією, помолом у високоенергетичних кульових млинах або відносно дешевими, як електроосадження. В даний час зростає інтерес до методу нестационарного осадження сплавів, що обумовлено не тільки його ефективністю і відносною простотою, але і широкими можливостями керування кінетикою кристалізації і відповідно зміни фізико-хімічних властивостей електроосаджених сплавів [1, 2]. Як правило, аморфний стан у плівках Co досягається введенням другого компоненту [3 - 4]. У даній роботі аморфізуючим компонентом є вольфрам. Але крім додавання вольфраму для отримання аморфного стану використовували нерівноважні умови електроосадження [5]. Метою даної роботи є проведення порівняльного аналізу змін структури та температурної стабільності сплавів Co-W, електроосаджених при імпульсному та при постійному струмах.

### I. Методика експерименту

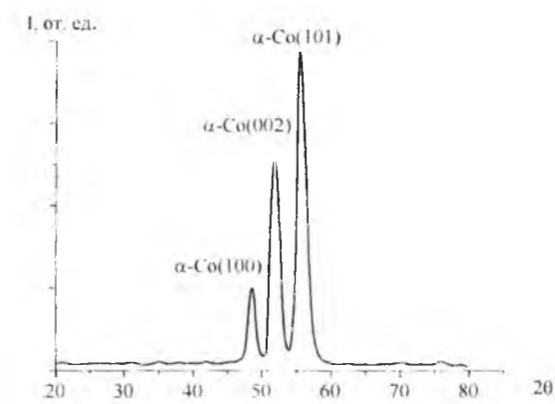
Сплави Co-W отримували з аміачних

електролітів наступного складу :  $\text{CoSO}_4$  – 10 г/л,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  – 60 г/л,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – 6 ÷ 16 г/л. Значення pH = 11 досягалося додаванням водного аміаку. Температура електроліту дорівнювала 333 К. У якості анода використовувалися пластини чистого кобальту, що дозволяло підтримувати концентрацію основної солі незмінної. Електроосадження проводили прямокутними імпульсами струму, частотою (f) 20 ÷ 300 Гц, шпаруватість імпульсів (Q) змінювалася від 2 до 6. Середня щільність струму залишалася постійною і дорівнювала 6 А/дм<sup>2</sup>. Осадження проводили на мідну фольгу. Фазовий склад визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 3.0 в монохроматизованому Co-K $\alpha$  випромінюванні. Криві диференціального термічного аналізу (ДТА) отримували на дериватографі Q-1500 в інертному газовому середовищі аргону зі швидкістю нагрівання 10 град/хв. В якості порівняльного еталону рівномірного нагріву використовувався порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ізотермічні відпали проводили у вакуумі не нижче 10<sup>-2</sup> Па із швидкістю нагріву 20 град/хв. Елементний склад визначали на рентгенівських спектрометрах VRA 20, VRA 30 шляхом вимірювання інтенсивності аналітичних ліній K $\alpha$  для елементів кобальту (35 кВ, W - анод) і для вольфраму (35 кВ, Rh - анод).

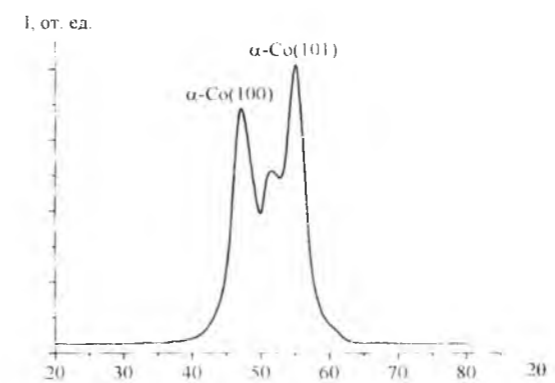
### II. Результати та їх обговорення

Дослідження фазового складу сплавів Co-W, отриманих електроосадженням на постійному або

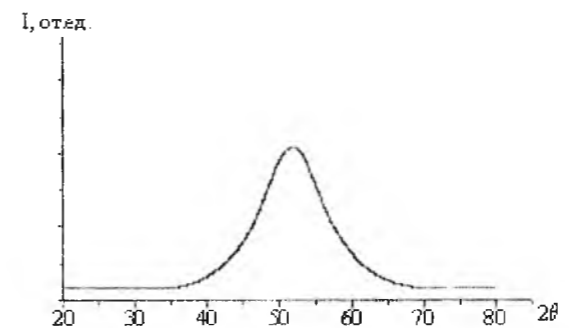
імпульсному струмі, показало, що залежно від концентрації солей  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті, сплави



а)



б)



в)

Рис. 1. Дифрактограми сплавів Co-W, отриманих з електроліту з концентрацією  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ : а) 5 г/л; б) 9 г/л; в) 11 г/л.

мають аморфну, аморфно-кристалічну або кристалічну структуру. На рис. 1 представлені дифрактограми сплавів Co-W, отриманих електроосадженням на постійному струмі з електроліту, що містить різні концентрації вольфраму натрію ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ).

З рис. 1.(а) видно, що сплави Co-W, отримані при концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті, рівною 5 г/л, мають кристалічну структуру, відповідну  $\alpha$ -Co. При

підвищенні концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті до 9 г/л структура сплаву перетворюється на суміш рентгеноаморфної і кристалічної фаз (б). Подальше підвищення концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті призводить до зменшення долі кристалічної фази, що має структуру  $\alpha$ -Co, і до збільшення долі рентгеноаморфної фази. При концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті, рівною 11 г/л, сплав формується рентгеноаморфним. Отже, сіль  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  являється аморфізатором. При електроосадженні на імпульсному струмі концентрація  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті грає таку ж роль, як і при осадженні на постійному струмі, тобто при підвищенні концентрації кількість кристалічної фази, що має структуру  $\alpha$ -Co, зменшувалося, а кількість рентгеноаморфної фази збільшувалося. Проте дослідження показали, що при електроосадженні на імпульсному струмі чинником, що впливає на аморфізацію, являється також режим осадження, тобто частота і шпаруватість. При електроосадженні на постійному струмі рентгеноаморфний стан спостерігався при концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  не менше 11 г/л. Застосування імпульсного струму дозволило отримати рентгеноаморфний сплав Co-W при меншій концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті. Було знайдено, що мінімально допустимі значення концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , при яких в результаті імпульсного електроосадження формуються рентгеноаморфні сплави, зменшуються із збільшенням "жорсткості" режимів осадження, тобто із збільшенням шпаруватості Q і зменшенням частоти f.

У таблиці 1 приведені дослідження впливу режимів імпульсного електроосадження на фазовий склад плівки Co-W, отриманих з електроліту із змістом  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  рівним 8 г/л.

З таблиці 1 видно, що при використанні імпульсного електроосадження з параметрами f = 20 Гц і Q = 6 вдалося отримати рентгеноаморфний сплав Co-W з електроліту з концентрацією  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , рівною 8 г/л, тоді як при використанні постійного струму рентгеноаморфний стан сплаву досягався при концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  не менше 11 г/л. Іншими словами, застосування імпульсного електролізу дозволило на 27% зменшити концентрацію  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , необхідну для отримання сплавів Co-W в рентгеноаморфному стані. Отже, на утворення рентгеноаморфної фази при імпульсному

Таблиця 1

Фазовий склад сплавів Co-W, отриманих імпульсним електроосадженням з електроліту із змістом  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  рівним 8 г/л

f, Гц \ Q	20	200	400
2	K	K	K
4	PA+K	PA+K	K
6	PA	PA+K	PA+K

Примітка: PA - рентгеноаморфна фаза; PA+K - рентгеноаморфна плюс кристалічна фаза; K - кристалічна фаза.



електроосадженні впливає не лише концентрація аморфизуючого речовини, а і режими осадження (частота і шпаруватість). З таблиці. 1 також видно, що із збільшенням частоти і зменшенням шпаруватості структура сплавів Co-W стає більш рівноважною, за незмінних умов осадження (склад і температура електроліту, середня щільність струму). Зміну умов кристалізації можна пояснити тим, що при імпульсному електролізі із збільшенням частоти слідування імпульсів струму і зменшенні їх шпаруватості величина пересичення на фронті кристалізації зменшується [6] із зменшенням швидкості зміни катодного пересичення [7], тобто не досягаються умови, необхідні для утворення рентгеноаморфного стану. Утворення двофазних сплавів (рентгеноаморфна і кристалічна фази) викликано тим, що за час паузи між імпульсами струму катодне пересичення спадає до деякого залишкового значення не рівного нулю. За час дії імпульсу струму в прикатодній області досягається пересичення, достатнє для впровадження необхідної кількості вольфраму для утворення рентгеноаморфного стану. Пауза між імпульсами струму характеризується малою швидкістю зміни катодного пересичення, що при великому наближенні можна розглядати як ділянки постійного струму. При цьому значення катодного пересичення значно нижче, ніж в імпульсі. Варто відмітити, що використання великих скважностей імпульсів струму на малих частотах призводить до збільшення тривалості паузи, що сприяє формуванню

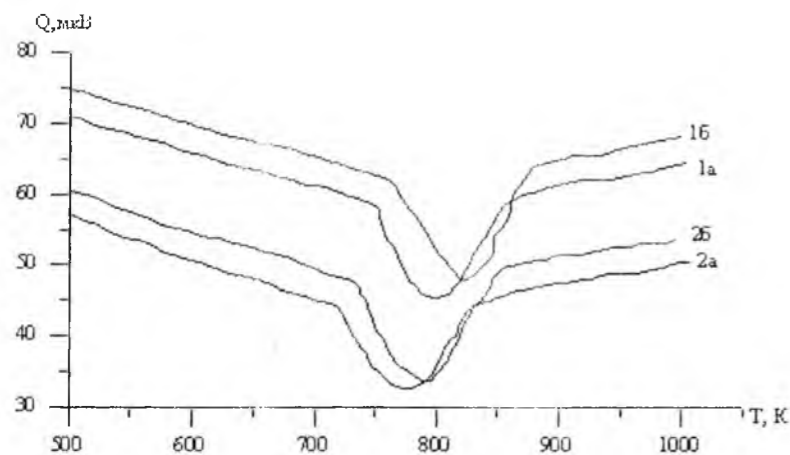


Рис. 2. Криві ДТА сплавів Co-W: 1а –  $\text{Co}_{62}\text{W}_{38}$  – постійний струм; 1б –  $\text{Co}_{62}\text{W}_{38}$  – імпульсний струм; 2а –  $\text{Co}_{75}\text{W}_{25}$  – постійний струм; 2б –  $\text{Co}_{75}\text{W}_{25}$  – імпульсний струм

рентгеноаморфної структури електролітичних сплавів Co-W.

Для встановлення температур фазових переходів та визначення температур ізотермічних відпалів були розглянуті криві ДТА. На рис. 2 представлені найбільш характерні криві ДТА сплавів Co-W різних складів і режимів отримання.

Як видно з рисунка, криві мають аналогічний характер залежності диференціального відношення температури досліджуваної плівки до еталону. З початком нагріву криві ДТА сплавів всіх складів ведуть себе без змін, а від 500 до 720 К вони монотонно знижуються, що свідчить про поступове впорядкування аморфної структури. Перше перетворення, що відповідає за виділення в аморфній матриці кристалічних фаз  $\alpha$ -Co з ГПУ ґратками в сплавах  $\text{Co}_{75}\text{W}_{25}$  отриманих на постійному струмі (крива 2б) починається при температурі 720 К. У плівках того ж складу, отриманих на імпульсному струмі, це перетворення починається при температурі 740 К (крива 2а). При збільшенні вмісту вольфраму в плівках відбувається зміщення температури кристалізації в бік високих температур. Так, для сплавів  $\text{Co}_{62}\text{W}_{38}$  кристалізація починається при температурах 750 та 765 К відповідно для режимів осадження на постійному та імпульсному струмі (криві 1а і 1б).

При подальшому збільшенні температури протікають процеси перетворення, які пов'язані з подальшим виділенням і збільшенням частки кристалічної фази  $\alpha$ -Co, а також виділенням фази

$\text{Co}_3\text{W}$  з решти аморфної фази. Збільшення температури відпалу до 870 К призводить до остаточного розпаду аморфної фази у всіх розглянутих сплавах, структура покриття представляє собою суміш кристалічних фаз  $\alpha$ -Co та  $\text{Co}_3\text{W}$ . Таким чином, було встановлено, що в результаті нагрівання процес кристалізації в сплавах з меншим вмістом вольфраму відбувається більш інтенсивно і настає при менших температурах. Необхідно зазначити, що отримання аморфних покриттів за допомогою імпульсного струму дозволяє збільшити температуру початку їх кристалізації на 15-20 градусів, в порівнянні з плівками, осадженими в більш рівноважних умовах, тобто на постійному струмі. В результаті аналізу кривих ДТА були обрані точки ізотермічних відпалів 590, 650, 710, 770, 830, 890, 950 К, що дозволило дослідити температурну стабільність досліджуваних плівок.

У таблиці 2 представлені зміни в структурі сплавів Co-W після ізотермічних відпалів. У плівках з вмістом вольфраму 25 ат. % вже при 720 К відбувається виділення  $\alpha$ -Co, що свідчить про присутність кристалічного  $\alpha$ -Co в початковому стані. Сплави всіх складів, отримані імпульсним струмом, більш термостійкі, ніж плівки, отримані на постійному струмі. З підвищенням концентрації вольфраму температурна стабільність плівки зростає, що викликано гальмуванням процесів зародження кристалічних фаз в більш неупорядкованих сплавах.

На рис. 3 представлені дифрактограми плівки  $\text{Co}_{75}\text{W}_{25}$  (Co-K $\alpha$  випромінювання), які були отримані при імпульсному режимі ( $f=20/Q=6$ ), після ізотермічних витримок протягом 30 хвилин, за якими можна простежити процес кристалізації сплаву.

Як впливає з дифрактограми, температура відпалу до 740 К не призводить до суттєвої зміни в структурі плівки  $\text{Co}_{75}\text{W}_{25}$  і основною структурною складовою залишається аморфна фаза. При температурі відпалу 740 К на дифрактограмі з'являється лінія (002) ГПУ решітки  $\alpha$ -Co, а при температурі 850 К з'являються лінії (200) та (201) фази  $\text{Co}_3\text{W}$ .

## Висновки

На формування аморфного стану в сплаві Co-W помітний вплив надає нерівноважності процесу кристалізації при імпульсному електроосадженні, яка

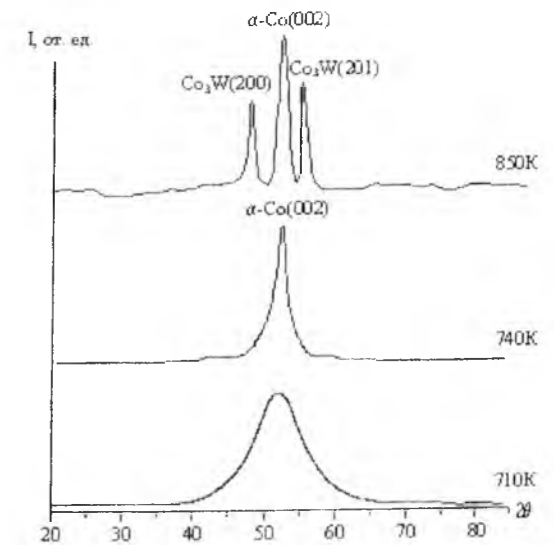


Рис. 3. Дифрактограми плівки  $\text{Co}_{75}\text{W}_{25}$  (Co-K $\alpha$  випромінювання) після ізотермічних витримок.

залежить від швидкості зміни катодного перенапруження. При імпульсному осадженні аморфний стан в сплаві Co-W досягається при меншому вмісті вольфраму натрія у електроліті, ніж в плівках, отриманих на постійному струмі.

В процесі нагрівання аморфних сплавів Co-W кристалізація починається при температурі вище 740 К з виділенням з аморфної складової фаз кристалічного  $\alpha$ -Co. При подальшому підвищенні температури вище 850 К відбувається формування фази  $\text{Co}_3\text{W}$  з одночасним збільшенням частки кристалічної фази основного металу. Кінцевими продуктами розпаду аморфних сплавів Co-W при нагріванні є суміш рівноважних фаз  $\alpha$ -Co та  $\text{Co}_3\text{W}$ .

На кінетику кристалізації аморфних сплавів Co-W впливає не тільки вміст вольфраму натрію у розчині електроліту, а й нерівноважні умови процесу кристалізації при імпульсному електроосадженні. У сплавах з однаковою концентрацією вольфраму, отриманих на імпульсних режимах осадження, початок кристалізації при відпалах зсувається в область більш високих температур, ніж в сплавах, отриманих на постійному струмі.

**Заблудовський В. О.** - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізики;  
**Герасименко Д. В.** - асистент кафедри фізики

Таблиця 2

Залежність структури плівки Co-W від температури відпалів

Склад сплавів	Режими осадження	720 К	740 К	750 К	765 К	835 К	850 К	870 К
$\text{Co}_{62}\text{W}_{38}$	П	A	A	A + $\alpha$	A + $\alpha$	A + $\alpha$	$\alpha$ + $\beta$	$\alpha$ + $\beta$
$\text{Co}_{62}\text{W}_{38}$	І	A	A	A	A + $\alpha$	A + $\alpha$	A + $\alpha$	$\alpha$ + $\beta$
$\text{Co}_{75}\text{W}_{25}$	П	A + $\alpha$	A + $\alpha$	A + $\alpha$	A + $\alpha$	$\alpha$ + $\beta$	$\alpha$ + $\beta$	$\alpha$ + $\beta$
$\text{Co}_{75}\text{W}_{25}$	І	A	A + $\alpha$	A + $\alpha$	A + $\alpha$	A + $\alpha$	$\alpha$ + $\beta$	$\alpha$ + $\beta$

Примітка: П – постійний та І – імпульсний струм – ( $f=20/Q=6$ ); А – аморфна фаза;  $\alpha$  – фаза  $\alpha$ -Co;  $\beta$  – фаза  $\text{Co}_3\text{W}$ .

- [1] Н.А. Костин, В.С. Кублановский, В.А. Заблудовский, Импульсный электролиз (Наукова думка, Киев, 1989).
- [2] V.A. Zabudovsky, E.Ph. Shtapenko, R.Ph. Ganich a.o., Transaction of the Institute of Metal Finishing 78(3), 110 (2000).
- [3] M. Tian, X. Feng, Y. Lin, W. Wu, Thin Solid Films. 325, 198 (1998).
- [4] А.М. Озеров, А.К. Кривцов, В.А. Хамаев, Нестационарный электролиз (Нижевожское книжное издательство, Волгоград, 1972).
- [5] В.О. Заблудовський, О.М. Гулівець, Е.П. Штапенко, В.С. Краєва, Р.П. Ганіч, О.С. Баскевіч, Т.С. Дорогань, В.В. Дудкіна, Спосіб електролітичного осадження аморфних сплавів кобальт-вольфрам. Декларативний патент № 20031211241 України, С25D5/18. Бюл.№10 15.10.2004.

- [6] V.A. Zabudovsky, E.F. Shtapenko, Transaction of IMF. 5(75), 203 (1997).  
[7] V.A. Zabudovsky, E.F. Shtapenko, Transaction of IMF. 3(76), 105 (1998).

D.V. Gerasymenko, V.O. Zabudovsky

## Effect of Pulsed Current Parameters on the Structure of Amorphous Co-W Alloys and Their Thermal Stability

B. Lazaryan Dnepropetrovsk National University of Railway Transport, Dnipropetrovsk, Ukraine, DVG80@mail.ru

Methods of X-ray diffraction and differential thermal analysis is investigated of the structure and thermal stability Co-W alloys of electrodeposition at current and pulse currents. It was found the influence of modes of a deposition and concentration in electrolyte the component, which resulting in amorphism, on amorphous state of alloys. It is shown that at increase in the maintenance of tungsten in an alloy or under more nonequilibrium conditions of electrodeposition solidification start shifting to the region of higher temperatures.

**Keywords:** amorphous-crystalline structure, pulse electrolysis, spectral analysis, differential thermal analysis, phase.

УДК 539.2:621.315.548.0:612.029.62  
PACS NUMBER (S): 78.55.HX, 78.40.HA, 71.35.CC

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, І.В. Горічок<sup>1</sup>, О.С. Криницький<sup>2</sup>, Г.Д. Матеїк<sup>2</sup>, І.А. Криськов<sup>3</sup>,  
С.І. Мудрий<sup>4</sup>

## Термоелектричне матеріалознавство твердих розчинів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: технологія, властивості

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника:

76018, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; e-mail: freik@pnu.tl.ua

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу:

76001, Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15; e-mail: oleksandr.krymetsky@gmail.com

<sup>3</sup>Кам'янець-Подільський державний університет,

32300, Кам'янець-Подільський, вул. Ювілейна, 61; e-mail: izkaf@ua.fm

<sup>4</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,

79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8.

Представлено результати комплексного дослідження фазового складу, структури і термоелектричних властивостей твердих розчинів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на основі пюмбум телуриду. Встановлено їх залежність від хімічного складу та температури за заданих умов синтезу сплавів і наступного відпалу, технологічних умов приготування взірців та величини фракцій компонентів. Запропоновано механізми легування та визначено фізико-хімічні і технологічні умови формування матеріалу із наперед заданими оптимальними термоелектричними параметрами.

**Ключові слова:** пюмбум телурид, термоелектрика, тверді розчини, технологія, кристалохімія, дефекти.

Стаття поступила до редакції 11.02.2014; прийнята до друку 12.06.2014.

## Вступ

Пюмбум телурид PbTe на протязі тривалого часу вивчається як дослідниками, так і інженерами на предмет його практичного використання у термоелектричних перетворювачах теплової енергії в електричну, що функціонують у середній області температур (500-750)К, а також у холодильниках [1]. Це зумовлено тим, що у PbTe багато долинний характер енергетичного спектру, низькі значення граткової теплопровідності ( $\chi_g \approx 2,09 \cdot 10^{-2}$  Вт·К<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), порівняно високі рухливості носіїв ( $\mu \approx 10^3$  см<sup>2</sup>·В<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>), найбільша величина відношення  $\chi \mu^{-1}$ , що веде до значної величини термоелектричної добротності  $Z = S^2 \sigma \chi^{-1}$  (S – коефіцієнт Зеєбека,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $\chi$  – загальна теплопровідність) та безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT = 0.8-1.0$  для експлуатаційної температури [2].

Бісмут і стибій телуриди Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ефективні термоелектричні матеріали для області кімнатних температур (~ 300К) із максимальною величиною  $ZT = 1.2$ , що зумовило їх широке

використання у холодильних пристроях різного побутового призначення [3].

Причиною уваги до твердих розчинів на основі пюмбум телуриду PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> є, по-перше, перспектива подальшого покращення величини ZT через зміни параметрів S,  $\sigma$ ,  $\chi$ , а також, це по-друге, розширення температурного інтервалу використання цих матеріалів. Однак, не дивлячись на тривалі та чисельні дослідження, результати яких частково наведено нижче, на даний час відсутні систематизовані дані відносно всього комплексу матеріалознавчих проблем цих сплавів. Це частково зумовлено тим, що різні автори досліджували окремі сторони цих проблем, що ускладнює оптимізацію термоелектричних параметрів. Крім того, для покращення робочих характеристик приладових структур на основі цих матеріалів необхідне розуміння фізико-хімічних і технологічних процесів, що мають місце у базовому матеріалі при його експлуатації у визначених умовах.

Метою цієї роботи є здійснення комплексного дослідження твердих розчинів яке включає визначення оптимального хімічного складу сполук,

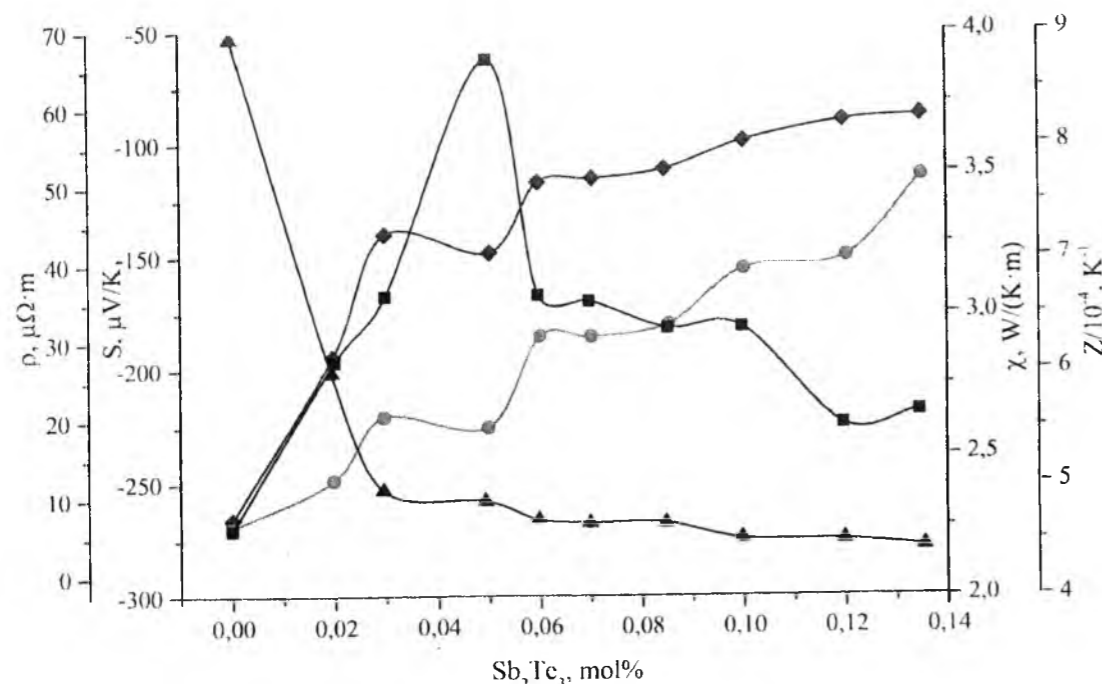


Рис. 1. Залежності питомого електричного опору ( $\rho$  -  $\blacktriangle$ ), коефіцієнта Зеебека ( $S$  -  $\blacklozenge$ ), теплопровідності ( $\chi$  -  $\bullet$ ), термоелектричної добротності ( $Z$  -  $\blacksquare$ ) від вмісту  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  для зразків вирізаних із полікристалічного  $(\text{PbTe})_{100-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$  [6].

приготування термоелектричних взірців та дослідження їх властивостей.

## I. Методика експерименту

У якості вихідних компонентів для синтезу твердих розчинів використовували попередньо очищені Pb, Te та (Bi) Sb високого класу чистоти. Синтез проводили у попередньо підготовлених кварцових вакуумованих до тиску  $2 \cdot 10^{-1}$  Па ампулах. 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,  $l \approx 8$  мм) піддавали відпалу на повітрі при температурі  $T = 230$  °C на протязі 5 год. Мікроструктура синтезованих зразків, а також спресованих брикетів досліджувалась на оптичному мікроскопі МІИ-4. Фазовий склад матеріалу (подрібненого і спресованого) визначали методами рентгенографії на установці ДРОН-3 у хромовому випромінюванні за методом порошків у геометрії Бреґга-Брентано в діапазоні кутів сканування  $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ . Обробка результатів рентгенофазового аналізу проводилася із використанням повнопрофільного методу Рітвелда із застосуванням програмного пакету FullProf.

Величину коефіцієнта Зеебека  $S$  і питому електропровідність  $\sigma$  визначали за стандартною методикою, детально описаною у роботі [4-5]. 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 ХА-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.

## II. Результати досліджень

**2.1 Літературні дані** Деякі із результатів дослідження твердих розчинів  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ , представлені у роботах [6-16].

**2.1.1. Система  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$**  Так, зокрема, згідно даних [6] для твердих розчинів  $(\text{PbTe})_{100-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$  питомий електричний опір різко спадає до  $x=0,3$  і більш повільно при  $x \geq 0,3$  (рис.1 -  $\blacktriangle$ ).

Із залежності коефіцієнта Зеебека від вмісту  $x$  (рис.1  $\blacklozenge$ ) видно, що всі зразки  $(\text{PbTe})_{100-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$  мають n-тип провідності. Коефіцієнт Зеебека за абсолютною величиною майже не змінюється при  $x \leq 0,3$  і має різкий максимум при  $x = 0,3$ , а потім зменшується при  $x \geq 0,35$  зі збільшенням  $x$  (рис.1  $\blacklozenge$ ). Різкий максимум коефіцієнта Зеебека який спостерігається для  $(\text{PbTe})_{100-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$  нагадує поведінку, яка має місце для металів, інтерметалевих сполук і сильно легованих напівпровідників. Це зумовлено енергетичною залежністю густини електронних станів поблизу енергії Фермі [7].

Загальний коефіцієнт теплопровідності  $\chi$  зберігається майже сталим і становить  $\sim 2,30$  Вт/К·м (рис.1 -  $\bullet$ ), що узгоджується з літературними даними [8]. Граткова теплопровідність лінійно зменшується в той час як теплопровідність носіїв лінійно зростає із збільшенням  $x$ . Ці результати показують, що коефіцієнт теплопровідності  $(\text{PbTe})_{100-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$ , в

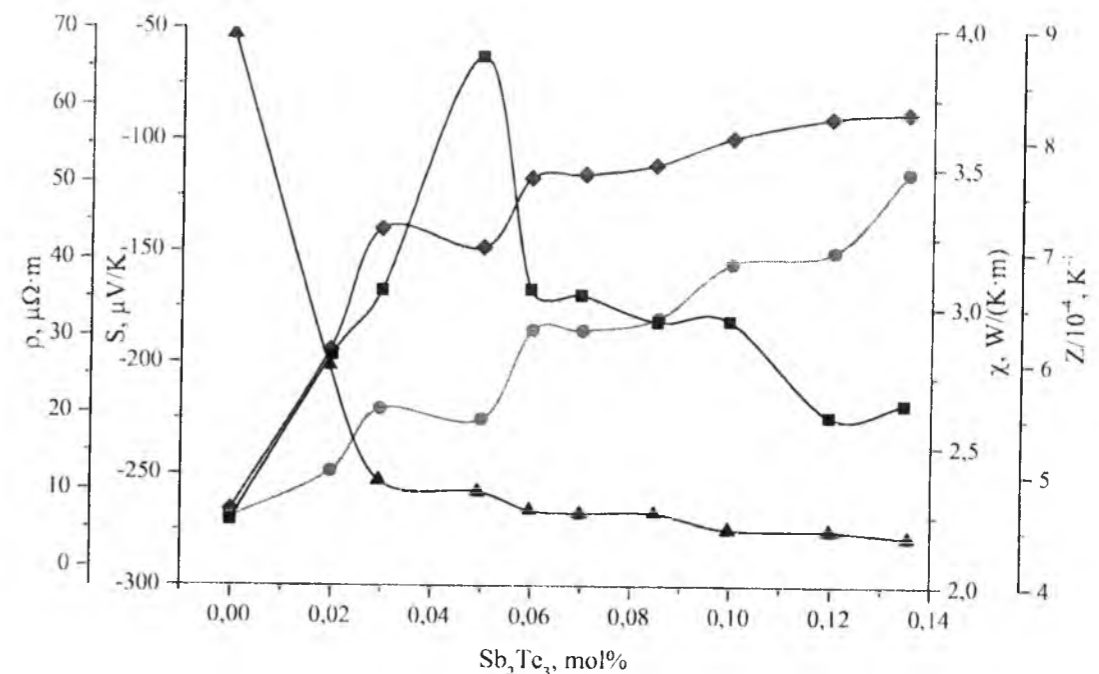


Рис. 2. Залежності питомого електричного опору ( $\rho$  -  $\blacktriangle$ ), коефіцієнта Зеебека ( $S$  -  $\blacklozenge$ ), теплопровідності ( $\chi$  -  $\bullet$ ), термоелектричної добротності ( $Z$  -  $\blacksquare$ ) від вмісту  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  отриманих методом направленої пресування під тиском 3 ГПа для зразків  $(\text{PbTe})_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$  [14].

основному гратковий.

Термоелектрична добротність  $Z$  для зразків  $(\text{PbTe})_{100-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$  при кімнатній температурі спершу зростає, а потім зменшується зі збільшенням  $x$  (рис.1 -  $\blacksquare$ ). Зокрема, при кімнатній температурі максимальне значення  $Z_{\text{max}}$  складає  $7,63 \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>, що у кілька разів більше, ніж літературні дані для зразків  $\text{PbTe}$ , легованих  $\text{PbI}_2$  з малим розміром зерна [9]. Отримані великі значення  $Z$ , можна пояснити значним коефіцієнтом Зеебека і низькою теплопровідністю. Величина коефіцієнта Зеебека 167,2 мкВ/К, при  $x = 0,3$  пов'язана із електронним топологічним переходом у результаті легування  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  і високою рухливістю ( $1212$  см<sup>2</sup>/В с).

**2.1.2. Система  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$**  Що стосується твердих розчинів  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ , то є у наявності результати досліджень для різного вмісту легуючої сполуки. Для уточнення вкажемо, що не існує єдиної думки щодо області розчинності  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  у плумбум телуриді. Згідно даних [10] максимальна розчинність становить  $\sim 6$  ат.%. За даними [11] межа області розчинності  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  у  $\text{PbTe}$  складає  $\sim 2$  мол.% а [12,13] - (4,5-5) мол.%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Залежність питомого електричного опору для  $\text{PbTe}$  від вмісту  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  спочатку різко зменшується, коли кількість  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  менша, ніж 0,03 мол. %, а потім повільно зменшується із збільшенням вмісту  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (рис.2 -  $\blacktriangle$ ). Результати досліджень показують, що характер впливу  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  як легуючої домішки варіюється під впливом високого тиску і при високій температурі [14]. Коефіцієнт Зеебека вказує на те що всі зразки є напівпровідниками n-типу (рис.2 -  $\blacklozenge$ ).

Подібно до інших легуючих домішок, загальна теплопровідність зростає із збільшенням вмісту

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (рис.2  $\bullet$ ). При цьому електронна теплопровідність збільшується швидко, а граткова теплопровідність зменшується безперервно із збільшенням вмісту  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  до 0,135 мол. %.

Термоелектрична добротність  $Z$  для  $\text{PbTe}$ , легованого  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  розрахована із вимірюваних величин зростає, а потім повільно зменшується зі збільшенням вмісту  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (рис.2  $\blacksquare$ ). Зокрема, цей показник добротності при кімнатній температурі має

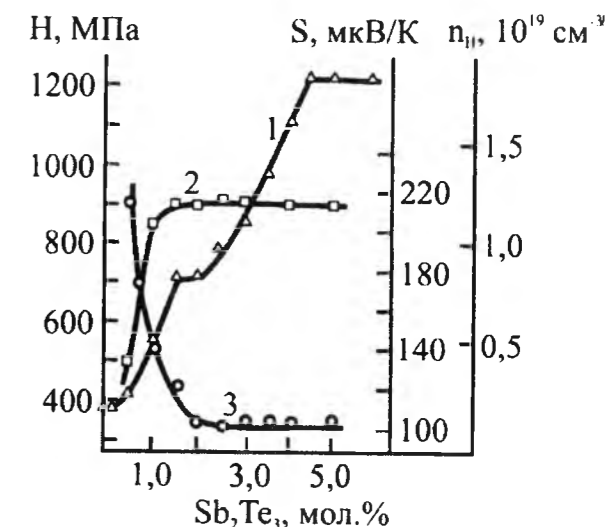


Рис. 3. Залежність мікротвердості  $H$  (1), холлівської концентрації носіїв заряду  $n_H$  (2) та коефіцієнта Зеебека  $S$  (3) твердого розчину  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$  від складу [13].

максимальне значення  $\sim 8,7 \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>, який в декілька разів більший, ніж у зразків  $\text{PbTe}$ , легованих  $\text{PbI}_2$  ( $2,4 \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>) і ( $2,3 \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>) за розміру зерна 0,5 і

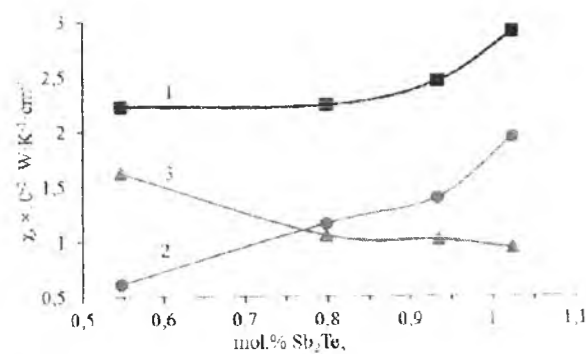


Рис. 4. Залежність загальної ( $\chi_{с} - 1$ ), електронної ( $\chi_{е}$  - 2) і ґраткової ( $\chi_{г} - 3$ ) теплопровідностей твердих розчинів  $PbTe-Sb_2Te_3$  від складу [15].

0.7 мкм відповідно [9].

Крім того, авторами роботи [13] встановлено, що збільшення вмісту  $Sb_2Te_3$  у твердому розчині зумовлює донорну дію при зростанні мікротвердості (H) (рис. 3 - крива 1) і зменшенні коефіцієнта Зеебека (S) (рис. 3 - крива 3). У сплавах із вмістом  $Sb_2Te_3$  більше (1.5-2) мол. % холлівська концентрація  $n_H$  (рис. 3 - крива 2) і коефіцієнта Зеебека S (рис. 3 - крива 3) практично не змінюються.

Питання, пов'язані зі зменшенням величини теплопровідності твердих розчинів  $PbTe-Sb_2Te_3$  при збільшенні  $Sb_2Te_3$  вивчалися у роботах [15, 16]. Зокрема, показано, що величина  $\chi$  для сплаву  $PbTe$  із 1.02 мол.%  $Sb_2Te_3$  (концентрація носіїв  $1.03 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) складає  $1.25 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при 500 К, в той час як теплопровідність  $PbTe$ , легованого  $PbJ_2$ , (концентрація носіїв  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) є значно вищою  $1.9 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при тій же температурі. Інші термоелектричні параметри твердих розчинів  $PbTe-Sb_2Te_3$  також мають оптимальні значення. Останнє підтверджує думку про добру термоелектричну ефективність цих твердих розчинів. При цьому мінімальну теплопровідність і максимальне  $ZT = 1.17$  має склад  $(PbTe)_{0.992}(Sb_2Te_3)_{0.008}$  при 500 К (рис. 4). Для  $PbTe-PbJ_2$  безрозмірна термоелектрична

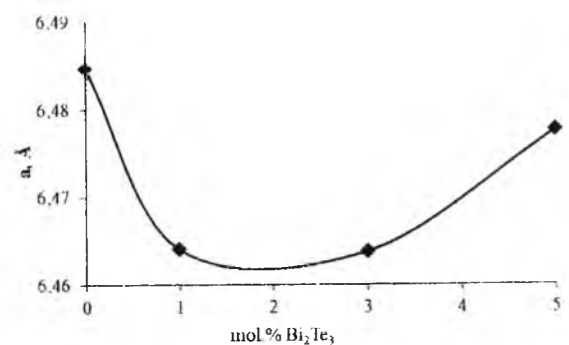


Рис. 6. Залежність сталої ґратки твердих розчинів  $PbTe-Bi_2Te_3$  від вмісту  $Bi_2Te_3$ .

добротність всього  $ZT = 0.9$ . Крім того, значення  $ZT > 1$  для твердого розчину  $(PbTe)_{0.992}(Sb_2Te_3)_{0.008}$  характерне для великого температурного діапазону (470-750) К. Спостережуваний феномен пов'язаний із

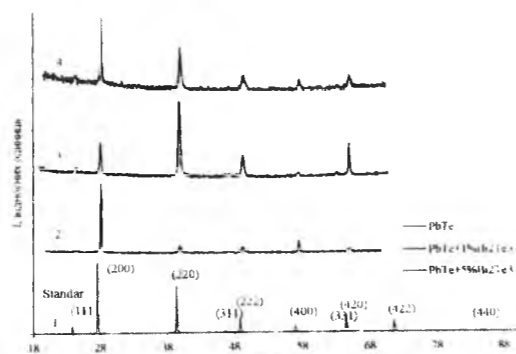


Рис. 5. Порівняльні дифрактограми синтезованих злитків (2 -  $PbTe$ , 3 -  $PbTe-1 \text{ мол.}\% Bi_2Te_3$ , 4 -  $PbTe-5 \text{ мол.}\% Bi_2Te_3$ ) із паспортними даними чистого  $PbTe$  (1).

співвідношенням між ґратковою ( $\chi_{г}$ ) і електронною ( $\chi_{е}$ ) складовими теплопровідності (рис. 4). Зокрема,  $\chi_{г}$  для  $x \geq 0.008 \text{ Sb}_2\text{Te}_3$  залишається майже незмінною і складає всього  $\approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (рис. 4).

## 2.2 Результати наших досліджень.

### 2.2.1. Система $PbTe-Bi_2Te_3$

Результати проведених нами рентгенографічних досліджень синтезованих матеріалів  $PbTe-Bi_2Te_3$  представлені на рис. 5 та рис. 6. Фазовий склад за вибраних технологічних умов синтезу відповідає стандартним характеристикам структури для плумбум телуриду (рис. 5). Як і для інших досліджуваних нами матеріалів на основі  $PbTe$  [17], синтезованих за аналогічною методикою, на дифрактограмах спостерігається відносно підсилення одних та послаблення інших інтенсивностей рефлексів у порівнянні з теоретичною дифрактограмою  $PbTe$ , що зумовлено орієнтаційним характером зерен при кристалізації розплаву [17].

Визначена залежність сталої ґратки твердого розчину  $PbTe-Bi_2Te_3$  від складу характеризується немонотонною залежністю з мінімумом в околі 2 мол.%  $Bi_2Te_3$  (рис. 6).

Результати вимірювання термоелектричних параметрів представлено на рис. 7. Якщо для чистого  $PbTe$  у досліджуваному діапазоні температур питома електропровідність слабо збільшується з ростом T і становить  $\approx 100 \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ , а коефіцієнт Зеебека монотонно змінюється від 150 мкВ/К при 373 К до 300 мкВ/К при 623 К додавання 1 мол.%  $Bi_2Te_3$  зумовлює значне підвищення питомої електропровідності і деяке зменшення коефіцієнта Зеебека. Причому, на відміну від чистого  $PbTe$ , температурні залежності S(T) та  $\sigma(T)$  не можуть бути апроксимовані лінійними залежностями. Так, до температури  $T \approx 423 \text{ К}$  дані термоелектричні параметри слабо змінюються зі зміною температури; при вищих T - значення питомої електропровідності різко зменшуються, а коефіцієнт Зеебека збільшується.

При збільшенні вмісту  $Bi_2Te_3$  до 5 мол.% і коефіцієнт Зеебека, і питома електропровідність для фіксованих значень температур вимірювання зменшуються. Температурна залежність S(T) є

спадною і при  $T > 373 \text{ К}$  її чисельне значення є меншим за аналогічну величину для чистого плумбум телуриду. Що стосується подальшої залежності термоелектричних параметрів від складу для твердих розчинів, то всі вони характеризуються наявністю двох чітких максимумів в області малого вмісту  $Bi_2Te_3$  (0.3 мол.%) (рис.7). За умови

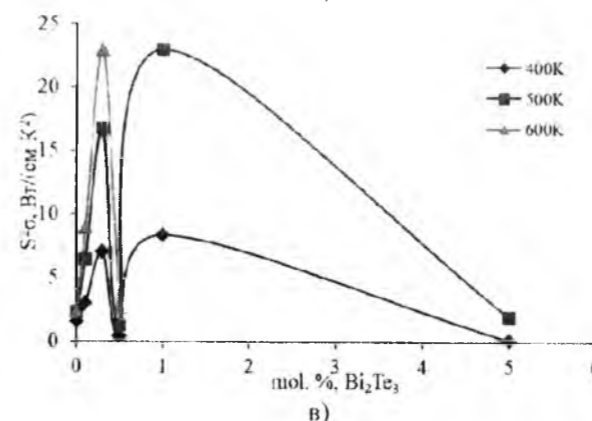
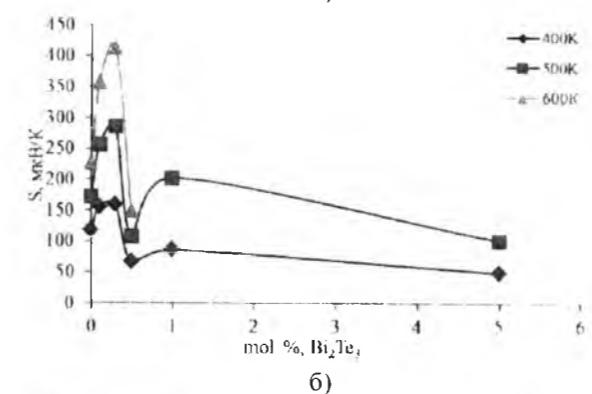
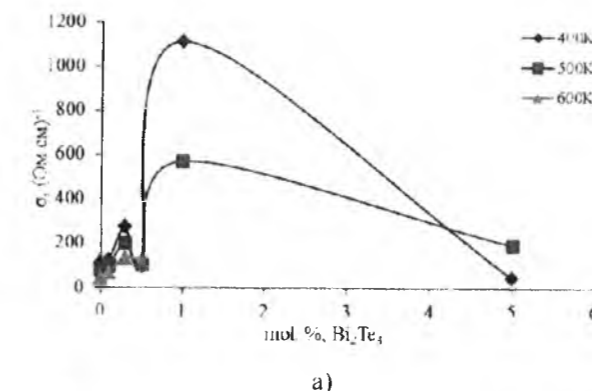


Рис.7. Залежність термоелектричних параметрів твердих розчинів  $PbTe-Bi_2Te_3$  від хімічного складу за різних температур: а - питома електропровідність ( $\sigma$ ); б - коефіцієнт Зеебека (S); в - питома термоелектрична потужність ( $S^2\sigma$ ).

збільшення вмісту  $Bi_2Te_3$  (більше 1 мол.%) зазначені характеристики за абсолютними значеннями зменшуються (рис.7).

### 2.2.2. Система $PbTe-Sb_2Te_3$

Результати проведених рентгенографічних досліджень синтезованих матеріалів системи  $PbTe-Sb_2Te_3$  представлені на рис. 8 та рис. 9. Фазовий склад за вибраних технологічних умов синтезу відповідає стандартним характеристикам структури

для плумбум телуриду. На дифрактограмах як і для попередніх сплавів спостерігається відносно підсилення одних та послаблення інших інтенсивностей рефлексів у порівнянні з теоретичною дифрактограмою  $PbTe$ , що зумовлено орієнтаційним характером зерен при кристалізації розплаву (Рис. 8) [17]. Визначена залежність сталої

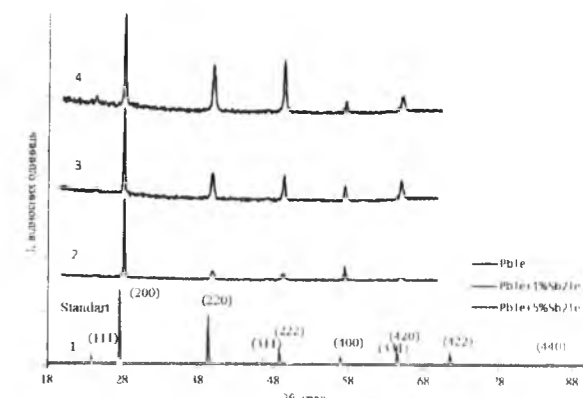


Рис. 8. Порівняльні дифрактограми синтезованих злитків (2 -  $PbTe$ , 3 -  $PbTe-1 \text{ мол.}\% Sb_2Te_3$ , 4 -  $PbTe-5 \text{ мол.}\% Sb_2Te_3$ ) із паспортними даними чистого  $PbTe$  (1).

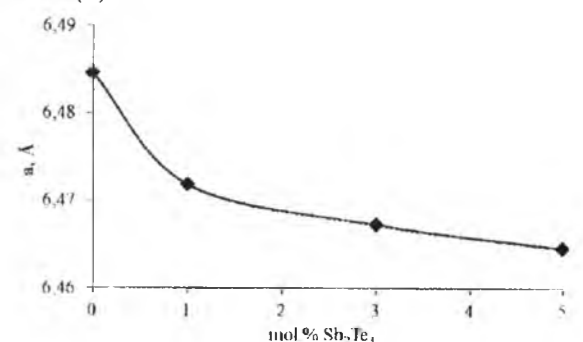


Рис. 9. Залежність сталої ґратки твердих розчинів  $PbTe-Sb_2Te_3$  від вмісту  $Sb_2Te_3$ .

ґратки твердого розчину  $PbTe-Sb_2Te_3$  від вмісту  $Sb_2Te_3$  представлена на рис. 9. Монотонне зменшення величини a, та відсутність ділянок насичення, може бути підтвердженням того, що розчинність  $Sb_2Te_3$  у  $PbTe$  становить не менше 5 мол.%. Більш швидка зміна сталої ґратки в діапазоні (0-1) мол.% може свідчити про різні механізми входження домішки у ґратку. Так, зокрема, заміщення йонами стибію  $Sb^{3+}$  ( $r_{\text{іон}} = 0.90 \text{ \AA}$  [18]) йонів плумбуму  $Pb^{2+}$  ( $r_{\text{іон}} = 1.26 \text{ \AA}$  [18]) може відбуватися з утворенням як катіонної вакансії  $V_{Pb}^{2+}$ , так і міжвузлового атома телуру  $Te_{\text{II}}$ .

Результати вимірювання питомої електропровідності та коефіцієнту Зеебека представлено на рис. 10. Якщо, для чистого  $PbTe$  підвищення температури призводить до росту величини  $\sigma$  і S, то додавання 1 мол.%  $Sb_2Te_3$  зумовлює зменшення електропровідності і коефіцієнта Зеебека. Температурна залежність S(T) є такою ж, як і для нелегованого  $PbTe$ , а  $\sigma(T)$  - різкішою. При збільшенні вмісту  $Sb_2Te_3$  до 3 мол.% коефіцієнт Зеебека залишається практично незмінним, а питома електропровідність зростає.



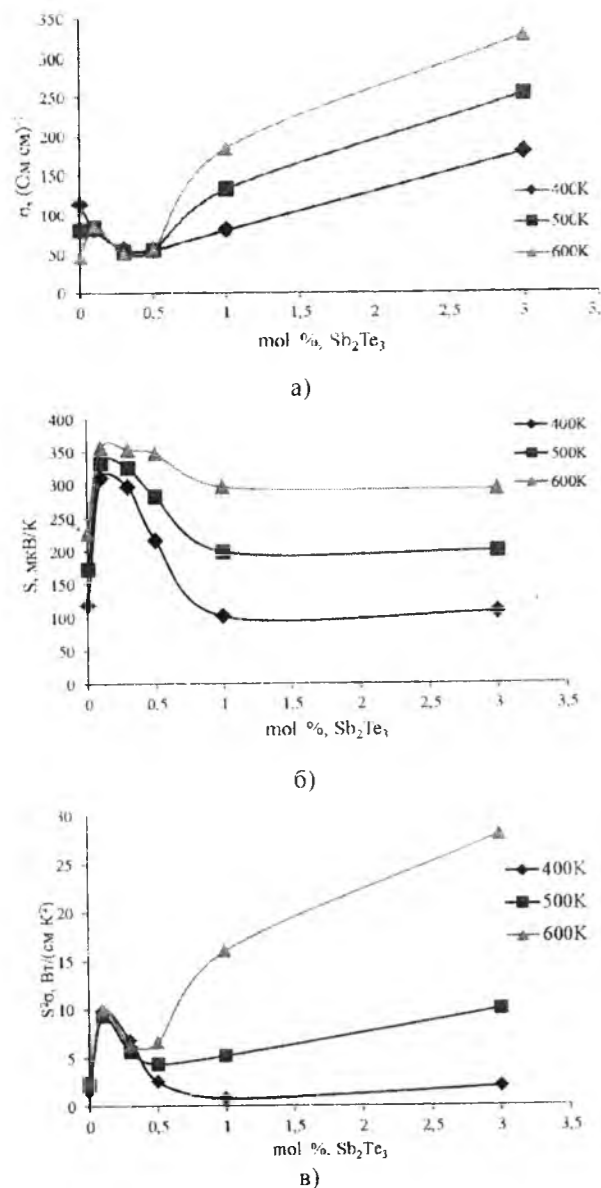


Рис. 10. Залежність термоелектричних параметрів твердих розчинів PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> від хімічного складу за різних температур: а - питома електропровідність ( $\sigma$ ); б - коефіцієнт термо-ЕРС ( $S$ ); в - питома термоелектрична потужність ( $S^2\sigma$ ).

Таким чином, з аналізу отриманих залежностей можна стверджувати, що концентраційна залежність  $S(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$  виходить на насичення при вмісті домішки більше 1 мол.%. (рис. 10, б), а  $\sigma(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$  при концентрації  $\sim 0,5$  мол.% має мінімум. Різка зростання питомої термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  від складу, особливо при високих температурах (600 K) (рис. 10, в) зумовлене як величиною коефіцієнта Зеебека ( $\sim 330$  мкВ/К), так і зміною питомої електропровідності від  $50 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$  до  $320 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$  (рис. 10, а).

### III. Аналіз результатів дослідження

Деякі з відзначених особливостей поведінки термоелектричних параметрів можна пояснити

специфікою формування дефектної підсистеми твердих розчинів. Так зокрема у роботі [19] запропоновано механізми утворення твердих розчинів: заміщення іонами бісмуту (стибію) позицій плюмбуму з утворенням катіонних вакансій (механізм I) та заміщення Bi (Sb) позицій Pb з утворенням міжвузлового телуру (механізм II). При цьому встановлено [19], що у випадку реалізації механізму I (заміщення позицій плюмбуму і утворення катіонних вакансій) має місце незначне зменшення концентрації основних носіїв з ростом частки Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>). При реалізації механізму II (заміщення позицій плюмбуму і утворення міжвузлового телуру) у n-PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) холлівська концентрація носіїв струму помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки.

Особливості, що спостерігаються у зміні концентрації носіїв заряду, пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами. Так, для механізму I у кристалах n-PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) найбільший внесок у провідність дають йонізовані атоми бісмуту (стибію) на місці плюмбуму  $\text{Bi}_{\text{Pb}}^+$  ( $\text{Sb}_{\text{Pb}}^+$ ), двозарядні катіонні вакансії, концентрація яких помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки та двозарядні аніонні вакансії  $\text{V}_{\text{Te}}^{2-}$ , концентрація яких зі зміною складу твердого розчину змінюється незначно. Концентрації ж однозарядних катіонних вакансій  $\text{V}_{\text{Pb}}$  та міжвузлового плюмбуму  $\text{Pb}_i^{2+}$  значно менші. Для механізму II у кристалах n-PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) найбільший внесок у провідність дають домішкові дефекти  $\text{Bi}_{\text{Pb}}^+$  ( $\text{Sb}_{\text{Pb}}^+$ ), а також аніонні вакансії  $\text{V}_{\text{Te}}^{2-}$ . При цьому якщо концентрація перших різко зростає, то других - змінюється незначно зі збільшенням вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) у твердому розчині. Концентрація інших дефектів  $\text{V}_{\text{Pb}}^+$ ,  $\text{V}_{\text{Pb}}^-$ ,  $\text{Pb}_i^{2+}$  є значно меншою. Міжвузловий телур  $\text{Te}_i^0$  має високу концентрацію, яка зростає з ростом вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>).

Маючи на увазі представлені вище механізми утворення твердих розчинів та їх дефектну підсистему отримані експериментальні залежності питомої електропровідності та коефіцієнта Зеебека свідчать про значний донорний ефект при утворенні твердих розчинів. Так зокрема, спостережуваний ріст питомої електропровідності для PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> до 1 мол.% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис. 7,а), та до 3 мол.% Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> твердого розчину PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> найімовірніше зумовлений ростом концентрації вільних електронів, утворених внаслідок заміщення атомів плюмбуму атомами вісмуту чи стибію відповідно. Говто утворення твердих розчинів відбувається згідно механізму I. Це підтверджується значним зменшенням параметра ґратки твердих розчинів для відзначених концентраційних інтервалів (рис. 10). Проте такий результат не узгоджується з даними щодо параметра ґратки твердого розчину PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> концентрацій Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> більше 2 мол.% (рис. 6). Вище цієї концентрації домінуючий механізм

дефектоутворення, ймовірно є іншим: реалізується механізм II (заміщення бісмутом катіонних вузлів із утворенням міжвузлового телуру). Зменшення електропровідності при цьому (рис.7, а), ймовірно, зумовлене зменшенням рухливості носіїв. Так при не дуже високих значеннях  $n$ , згідно [20], переважаючими механізмами розсіювання є розсіювання на акустичних та оптичних поляризаційних фонах. Ріст концентрації носіїв зумовлює їх додаткове розсіювання на оптичних деформаційних фонах [20] та електрон-електронне розсіювання [21], що значно зменшує рухливість носіїв, а тому й електропровідність матеріалу. Можна припустити, що за таких концентрацій домішки може проявлятися й розсіювання на йонізованих дефектах, проте, згідно [22], домінування такого механізму повинне призводити до росту коефіцієнта Зеебека, чого не спостерігається експериментально (рис.7, б). Але варто зазначити, що такий ріст однозначно спостерігався б у випадку параболічної зони [22], а оскільки непараболічність PbTe є суттєвою, то ріст величини  $S$  при розсіюванні на йонізованій домішці може й не спостерігатися.

### Висновки

1. Проведено синтез і досліджено фазовий склад, структуру і термоелектричні властивості твердих розчинів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.
2. Немонотонні зміни питомої електропровідності та коефіцієнта Зеебека до 1 мол.% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при збільшенні вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> можуть бути пояснені ростом концентрації вільних електронів із одночасним зменшенням їх рухливості.
3. Зміни питомої електропровідності до 3 мол.% Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при збільшенні вмісту Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> можуть бути пояснені ростом концентрації вільних електронів утворених внаслідок заміщення атомів

плюмбуму атомами стибію.

4. Запропоновано кристалохімічні механізми утворення твердих розчинів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Показано, що для твердих розчинів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> до 1 мол.% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> та PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> до 3 мол.% Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> домінують заміщення вузлів у структурі PbTe йонами вісмуту  $\text{Bi}_{\text{Pb}}^+$  і стибію  $\text{Sb}_{\text{Pb}}^+$  відповідно.

5. Оптимальні значення для твердого розчину PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при вмісті 0.3 моль. % Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> із такими значеннями  $S = 413$  (мкВ/К),  $\sigma = 134$  (1/Ом см),  $S^2\sigma = 23$  (Вт/см К<sup>2</sup>), а для PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при вмісті 0.1 моль. % Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> є  $S = 356$  (мкВ/К),  $\sigma = 85$  (1 Ом см),  $S^2\sigma = 10$  (Вт/см К<sup>2</sup>).

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

**Фрейк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, академік АНВШ України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Горічок І.В.** – к.х.н., старший науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;

**Криницький О.С.** – аспірант кафедри технічної діагностики і моніторингу;

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

**Крисюков Ц.А.** – кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри;

**Мудрий С.І.** – доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] E.P. Sabo Thermoelectricity №4., p. 49-57. (2000).
- [2] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zaphulyak. Thermoelectricity lead telluride and its analogues. – Ivano-Frankivsk, Plau. (2000).
- [3] D.M. Freik, Ch.A. Krisko, I.V. Gorichok, I.V. Lyba, O.S. Krunutsky, O.M. Rachkovsky Thermoelectricity №2, p.44-52, (2013).
- [4] D.M. Freik, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzeu, Y. Lisyuk, V.P. Koznyuk, A.P. Koznyuk. Physics and Chemistry of Solid State, 13(1), p. 220-223, (2012).
- [5] D.M. Freik, R.O. Dzumedzey, I.V. Gorichok, I.I. Nykyruy, S. Mudry. Physics and Chemistry of Solid State, 14(2), p. 390-394, (2013).
- [6] P. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, G. Zou, Journal of Alloys and Compounds 420, p. 233-236. (2006).
- [7] Y.M. Blanter, M.I. Kaganov, A.V. Pantsulaya, A.A. Varlamov Phys. Rep. 245, p.160-257. (1994).
- [8] K.F. Hsu., S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis., M.G. Kanatzidis, Science 303, p.818-821. (2004).
- [9] K. Kishimoto, K. Yamamoto, T. Koyanagi, Jpn. J. Appl. Phys. 42, p.501-508. (2003)
- [10] T. Ikeda, S.M. Haile, V.A. Ravi, H. Azizgolshani, F. Gascoin, G.J. Snyder, Acta Materialia, 55, p. 1227-1239 (2007).
- [11] N.H. Abricosova, E.I. Elagina, M.A. Popov, Izv. USSR Academy of Inorganic materials, 1 (12), p. 2151-2154 (1965).
- [12] L.E. Shelimova, O.G. Karpinski, T.E. Svechnikova, E.S. Avilov, M.A. Kretova, V.S. Zemskov, Inorganic materials. 40 (12), p. 1440-1447. (2004).

- [13] E.I. Rogacheva, S.A. Laptev, *Izv. USSR Academy of Inorganic materials*, 20 (8), p. 1347-1349. (1984).
- [14] T. Su, P. Zhu, H. Ma, G. Ren, J. Guo, Y. Imai, X. Jia, *Journal of Alloys and Compounds* 422, p. 328-331. (2006).
- [15] P. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, G. Zou, *Journal of Physics Condensed Mater* 17, pp. 7319-7326. (2005).
- [16] P.-W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X.-P. Jia, G.-T. Zou, *Chin. Phys. Lett.*, 22 (8), pp. 2103-2105 (2005).
- [17] D.M. Freik, I.V. Gorichok, N.I. Dykun, Yu.V. Lysyuk, *Journal of Thermoelectricity*, 2, p.42-49 (2011).
- [18] B.I. Boltaks, *Diffusion and Point Defects in Semiconductors* -- (Nauka, Leningrad, p. 384.1972).
- [19] D.M. Freik, Ts.A. Krisko, I.V. Gorichok, T.S. Lyba, I.V. Turovska, O.S. Krunutcky, O.M. Matkivsky, I.P. Jaremij, V.I. Makovushun, *Physics and chemistry of solid state V. 14, № 3*, p. 572-576. (2013)
- [20] D.M. Zayachuk, *Physics and technique semiconductors*. 31(2), 217. (1997).
- [21] B.J. Moyzhes, Y.I. Ravitch, *Physics and technique semiconductors*. 1(2), 188 (1967).
- [22] L.I. Anatchuk, *Thermal and thermoelectric devices*. (Naukova Dumka, Kiev, 1979).

УДК 621.317.44

ISSN 1729-4428

С.І. Ющук<sup>1</sup>, С.О. Юр'єв<sup>1</sup>, І.Р. Зачек<sup>1</sup>, В.В. Мокляк<sup>2</sup>**Діагностика намагніченості ферогранатових плівок**<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79046  
(032)258-27-66, E-mail: [svyryev@i.ua.fm](mailto:svyryev@i.ua.fm)<sup>2</sup>Інститут металознавства ім. І.В. Курдюмова НАН України, бул. Акад. Вернадського, 36,  
м. Київ, Україна, 03680 МСН

Розглянуто питання вимірювання статичних магнітних параметрів епітаксійних ферогранатових плівок. Показано, що особливості геометрії феритових епітаксійних структур вимагають змін у схемі розміщення індуктивних датчиків і тракті вибірного підсилення магнітометра. Наведено опис конструкції і принципу роботи магнітометра з вібруючим зразком. Розроблена установка дозволяє вимірювати такі параметри і залежності для ферогранатових плівок: намагніченість насичення  $M_s$ , коерцитивну силу  $H_c$ , петлю гістерезису, температурні залежності  $M_s = f(T)$ ,  $H_c = f(T)$ . Похибка вимірювань не перевищує 5%.

**Ключові слова:** ферогранатові плівки, намагніченість, магнітометр.

Стаття постулила до редакції 02.03.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

D.M. Freik<sup>1</sup>, I.V. Gorichok<sup>1</sup>, O.S. Krunutcky<sup>2</sup>, G.D. Mateik, Ts.A. Kryskov<sup>3</sup>,  
S.I. Mudryy<sup>4</sup>**Thermoelectric Material Solid Solutions  
PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: Technology, Properties**<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57,  
Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str.,  
Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine e-mail: [oleksandr.krynytskyi@gmail.com](mailto:oleksandr.krynytskyi@gmail.com)<sup>3</sup>Kamenets-Podolsk State University, 32300, Kamenets str. 1, Ohienko, 61, e-mail: [fk@kpu.ua.fm](mailto:fk@kpu.ua.fm)<sup>4</sup>Lvivsky National University named after Ivan Franko 79005, Lviv, vul. Cyril and Methodius, 8.

The results of a comprehensive study of the phase composition, structure and thermoelectric properties of solid solutions PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> based Lead Telluride. Established their dependence on the chemical composition and temperature for a given synthesis conditions and their alloys following annealing and preparing models and size fractions of components. The mechanisms of doping and defined physicochemical and technological conditions for the formation of material with predetermined optimal thermoelectric parameters.

**Keywords:** lead telluride, thermoelectricity, solid solutions, technology, defects.**Вступ**

Монокристалічні плівки ферит-гранатів становлять інтерес для приладів надвисоких частот (НВЧ) [1], запам'ятовуючих пристроїв на циліндричних магнітних доменах (ЦМД) [2], сенсорів магнітного поля [3] тощо. Плівки вирощують методом рідиннофазної епітаксії з розчинів-розплавів феритоутворюючих оксидів на монокристалічних підкладках з галій гадолінієвого гранату  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (ГГГ) [4]. Для застосування в НВЧ - техніці найбільш перспективними є феритові епітаксійні структури (ФЕС), які складаються з плівки залізо-ітрієвого гранату  $Y_3Fe_5O_{12}$  (ЗІГ), вирощеної на підкладці з ГГГ.

Основними параметрами ферит-гранатових плівок є: намагніченість насичення ( $M_s$ ), поле магнітної анізотропії ( $H_A$ ), ширина лінії феромагнітного резонансу (ФМР), товщина феритового шару. Намагніченість насичення і поле магнітної анізотропії визначають значення робочої частоти НВЧ - пристрою і значення фактора якості плівок з ЦМД. Для забезпечення стабільної роботи запам'ятовуючого пристрою на ЦМД фактор якості  $Q = \frac{H_k}{4\pi M_s}$ , де  $H_k$  - поле наведеної одновісної магнітної анізотропії, повинен перевищувати одиницю і зростати при збільшенні діаметра ЦМД.

Отже, точне і, по можливості, нетрудомістке вимірювання параметра  $M_s$  має першорядне значення.

**1. Методи вимірювання  
намагніченості**

Для феритової плівки з ЦМД значення намагніченості насичення може бути визначене по періоду доменної структури в нульовому зовнішньому полі і полю колапсу ЦМД [5]. Тут точність визначення  $M_s$  становить 5 ... 10%. У випадку великих полів колапсу може бути використаний метод, описаний в [6], в якому для знаходження  $M_s$  необхідно знати період доменної структури і залежність намагніченості в одиницях  $\frac{M}{M_s}$  від  $H_1$ , тобто напруженості магнітного поля, прикладеного по нормалі до поверхні ФЕС.

У роботі [3] зразок ФЕС поміщувався в плоску вимірювальну котушку, яка перебувала всередині намагнічувальної котушки. При зміні струму в намагнічувальній котушці за лінійним законом, електричний сигнал, який індукується у вимірювальній котушці, є пропорційним до похідної по часу від магнітного моменту зразка, тобто до магнітної сприйнятливості. Враховувався також парамагнітний внесок від підкладки ФЕС, який давав сталу складову сигналу і віднімався від нього.

На скан комп'ютерного монітора виводилася залежність намагніченості від напруженості поля, а також значення магнітного моменту плівкового зразка. Намагніченість насичення визначалася з урахуванням площі зразка і товщини ферит-гранатової плівки, виміряної спектрофотометричним або ваговим методами. Калібрування виконувалось по еталонному зразку чистого ЗІГ ( $4\pi M_s = 1750$  Гс).

Сумарна похибка визначення намагніченості насичення ферит - гранатової плівки становила 5 %.

Ще один спосіб вимірювання намагніченості ферит-гранатових плівок полягає у використанні методу феромагнітного резонансу [7]. Плівку поміщають у зовнішнє магнітне поле і намагнічують по нормалі або по дотичній до її поверхні. Складність полягає в тому, що у співвідношення між резонансною частотою і напруженістю магнітного поля входить поле анізотропії, яке для епітаксійно вирошчених ферит-гранатових плівок, в основному, залежить від першої константи кубічної анізотропії  $K_1$  і константи одновісної ростової анізотропії  $K_1^u$ . Крім того, зразки для вимірювань повинні мати форму диска діаметром менше 3 мм. Отже, для вимірювання  $M_s$  використовується лише невелика частина плівки, що не дає інформації про всю ФЕС, в той час як при вирошуванні монокристалічних ферит-гранатових плівок ми використовували підкладки з ГГГ у вигляді дисків діаметром 76,2 мм [8].

З нашого погляду, найбільш точним і універсальним приладом для дослідження статичних магнітних параметрів, в тому числі і намагніченості насичення, є магнітометр з вібруючим зразком [9].

Однак, застосування вібраційного магнітометра для дослідження тонких феритових плівок має ряд особливостей. По-перше, для забезпечення необхідної точності вимірювань мала кількість досліджуваного матеріалу вимагає значного підвищення чутливості магнітометра. По-друге, використання зразків великої площі (до  $2 \text{ см}^2$ ) ставить задачу зменшити похибку вимірювання, пов'язану зі зменшенням досліджуваного зразка відносно вимірювальних датчиків. Розрахунок оптимальних розмірів індуктивних датчиків проводиться при умові, що віддаль між датчиками значно перевищує геометричні розміри "магнітного диполя" - досліджуваного зразка [10]. В цьому випадку оптимальні розміри можна розрахувати, виходячи з конфігурації змінного магнітного поля, створюваного вібруючим диполем [11]. Найчастіше застосовується розміщення датчиків на полюсах електромагніту або кільця Гельмгольца.

## II. Принцип роботи та блок-схема магнітометра

Проведені нами дослідження показали, що при вимірюванні магнітних властивостей плівок більш ефективним є розміщення індуктивних датчиків в центрі зазора електромагніту (або кільця Гельмгольца) в паралельних горизонтальних площинах з віссю намотки, що збігається з напрямком магнітного поля. Таке розміщення датчиків дозволяє значно підвищити чутливість магнітометра і позбутись гострої залежності сигналу від площі зразка (при однакових об'ємах зразків). Крім того, дозволяє усунути нестабільність вимірювань, пов'язану зі зменшенням зразка відносно індуктивних датчиків, оскільки зменшення віддалі між ними обумовлює майже повну нечутливість

системи до малих (до 2 мм) змінень зразка. Перенесення датчиків в центральну частину зазора дозволяє уникнути впливу полюсів намагнічуючого пристрою на компенсацію наводки при вимірюванні по "нульовому методу". Таке розташування було запропоновано в роботі [10], але не застосовувалось через складність вимірювань при розміщенні зразка в просторі між датчиками.

Другий шлях підвищення точності вимірювань магнітометром з вібруючим зразком пов'язаний зі збільшенням відношення сигнал-шум на виході тракту вибірного підсилення. Застосування селективних підсилювачів з вузькою смугою пропускання знижує стабільність роботи магнітометра, по-перше, через інерційність тракту підсилення, яка спричинена вузькістю смуги пропускання, і, по-друге, внаслідок нестабільності частоти вібрації. Тому для вимірювання феритових плівок ми застосували схему тракту вибірного підсилення з двома підсилювачами, розладнаними відносно частоти вібрації згідно умови  $f_1 < f_{\text{вібр}} < f_2$ . Були вибрані наступні частоти:  $f_{\text{вібр}} = 71 \text{ Гц}$ ;  $f_1 = 69 \text{ Гц}$ ;  $f_2 = 73 \text{ Гц}$ .

На рис. 1 наведена блок-схема магнітометра. Застосування в магнітометрі схеми формування тракту вибірного підсилення дозволило значно збільшити відношення сигнал-шум на виході тракту підсилення і виконувати вимірювання не компенсаційним методом [10], а безпосереднім вимірюванням сигналу, що наводиться у вимірювальних датчиках вібруючим зразком [9]. При цьому інерційність тракту вибірного підсилення залишилася без змін, що є важливим для проведення досліджень температурної і польової залежностей магнітного моменту плівки.

Досліджуваний зразок ФЕС поміщають на Г-подібний тримач 2, який прикріплений до стрижня 6, з'єднаного з вібратором 7. Для заміни зразка стрижень відхиляють від вертикальної осі і тримач зразка висувається з порожнини між датчиками. Плівковий зразок є закріплений консольно, і, щоб запобігти появи при його вібрації в спектрі сигналу, що наводиться, гармонік вищих порядків, зразок прикріплюють до тримача стеарином або воском. Можливість повертання усієї механічної системи дозволяє поміщати досліджуваний зразок в зазор електромагніту 5 або в простір між кільцями Гельмгольца 1, що дає можливість проводити дослідження в сильних і слабких магнітних полях.

Електромагніт і кільця Гельмгольца живляться від регульованих стабілізованих джерел живлення 16 та 17, а вібратор - від звукового генератора 8. Індуктивні датчики 3, що містять по 800 витків дроту перерізом 0,1 мм, розміщені в зазорі електромагніту або в просторі між кільцями Гельмгольца. В залежності від роду робіт їх перемикають на вхід тракту вибірного підсилення, що складається з підсилювачів 13, 14. До виходу тракту підсилення підключені осцилограф 12 і фазовий детектор 11 для контролю сигналу та вимірювання коерцитивної сили плівки. Паралельно до фазового детектора

підключені електронний вольтметр 9 для вимірювання точних значень сигналу і двокоординатний самозаписувач 10 для вимірювання функціональних залежностей.

На вхід X самозаписувача підключають залежно від роду роботи магнітометра датчик Холла 4, призначений для вимірювання напруженості магнітного поля або термопару.

магнітного моменту  $I_s$  є утрудненим, зазвичай використовують не абсолютний, а відносний метод вимірювання. Він полягає в порівнянні магнітного моменту досліджуваного зразка з відомим магнітним моментом еталона. В якості еталона ми використовували технічний нікель, який намагнічується в порівняно слабких полях.

При використанні нікелевого еталона ЕРС, що

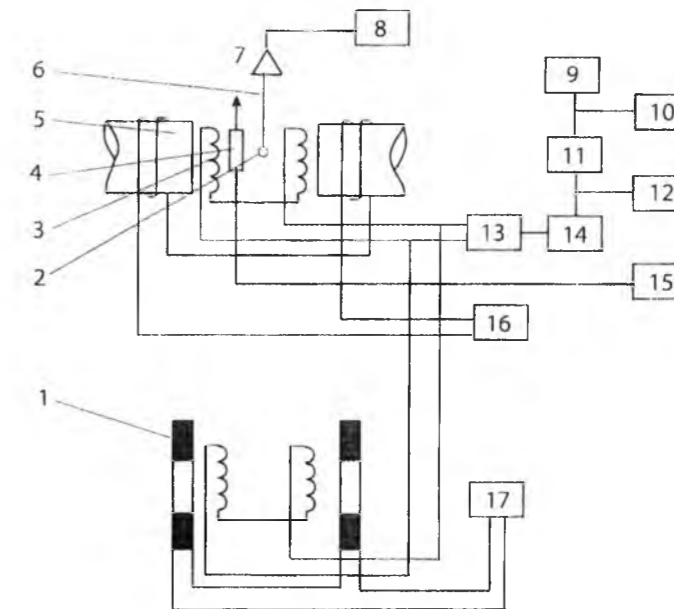


Рис. 1. Блок-схема магнітометра з вібруючим зразком: 1 - кільця Гельмгольца; 2 - тримач; 3 - індуктивні датчики; 4 - датчик Холла; 5 - електромагніт; 6 - стрижень; 7 - вібратор; 8 - звуковий генератор; 9 - електронний вольтметр; 10 - двокоординатний самозаписувач; 11 - фазовий детектор; 12 - осцилограф; 13, 14 - підсилювачі; 15 - вимірювач магнітної індукції; 16, 17 - джерела живлення.

Щоб запобігти мікрофонному ефекту, індуктивні датчики поміщають в масивні латунні обойми, прикріплені до полюсів електромагніту. Для проведення високотемпературних досліджень в зазор електромагніту вводять щільну електропіч, а зразок розміщують на кварцевому тримачі, притискаючи до нього термопарою, пропущеною крізь алундовий чохол, який знаходиться у вібруючому стрижні.

Зразок, здійснюючи коливальні рухи в магнітному полі електромагніту або кільця Гельмгольца, наводить у вимірювальних датчиках електро-рушісну силу (ЕРС), пропорційну магнітному моменту зразка

$$U_s = KI_s, \quad (1)$$

де  $U_s$  - ЕРС, що наводиться в датчиках;  $K$  - коефіцієнт пропорційності;  $I_s$  - магнітний момент зразка.

У випадку об'ємних матеріалів магнітний момент означається виразом:

$$I_s = m\sigma_s, \quad (2)$$

де  $m$  - маса зразка;  $\sigma_s$  - питома намагніченість насичення, а у випадку плівкових зразків

$$I_s = M_s \cdot V, \quad (3)$$

де  $M_s$  - намагніченість насичення;  $V$  - об'єм магнітного матеріалу в плівковому зразку.

У зв'язку з тим, що за допомогою вібраційного магнітометра визначення абсолютного значення

наводиться ним у вимірювальних датчиках, дорівнює:

$$U_{sc} = K \cdot M_{sc} \cdot V_c, \quad (4)$$

де  $M_{sc} = 480 \text{ Гц}$  - намагніченість насичення нікелю;  $V_c$  - об'єм нікелевого зразка;  $K$  - коефіцієнт пропорційності.

Спільно розв'язуючи рівняння (1), (3) і (4), отримуємо вираз для намагніченості насичення зразка феритової плівки:

$$M_s = \frac{480 U_s V_c}{U_{sc} \cdot V}. \quad (5)$$

Оптимальні розміри досліджуваних зразків: ФЕС круглої форми діаметром 8...12 мм або квадратної - зі стороною 8...12 мм; зразки сферичної форми діаметром 2...4 мм, виготовлені з об'ємних феритів.

Так як плівкові зразки мають порівняно великі розміри, то лінійність в (5) не зберігається, незважаючи на застосування спеціальних датчиків, які значно зменшують похибку вимірювання при переході до великих зразків. Причиною такого відхилення від лінійності є те, що при вібрації магнітної плівки картина виникаючого змінного електромагнітного поля сильно відрізняється від картини, що розраховується для магнітного диполя. Тому при переході до плівок з великими площами, ми використовували для кожного типорозміру

досліджуваної плівки нікелевий еталон такого ж розміру. Однак, необхідно зазначити, що діапазон лінійності використаного тракту вибірного підсилення обмежується рівнем вхідних сигналів, який становить 3,5...4 мВ. Тому при вимірюванні плівок з великою питомою намагніченістю насичення доводиться збільшувати зазор між вимірювальними датчиками або зменшувати амплітуду вібрації зразка.

### III. Результати вимірювань

В якості ілюстрації результатів вимірювань з допомогою розробленого магнітометра на рис. 2 наведено температурні залежності намагніченості насичення ферогранатових плівок із загальною формулою  $\{Y_{3-y}La_y\}(Fe_{5-x}Ga_x)O_{12}$ , а на рис. 3 залежності намагніченості насичення і температури Кюрі галій - заміщених плівок ЗП  $\{Y\}_3(Fe, Ga)_5O_{12}$  від ступеня заміщення.

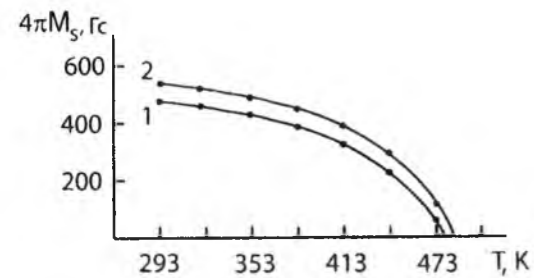


Рис. 2. Температурні залежності намагніченості насичення ферогранатових плівок  $\{Y_{3-y}La_y\}(Fe_{5-x}Ga_x)O_{12}$ : 1 -  $x=0.9$ ;  $y=0.2$ ; 2 -  $x=0.8$ ;  $y=0.16$ .

Результати вимірювання добре узгоджуються з літературними даними [4, 11].

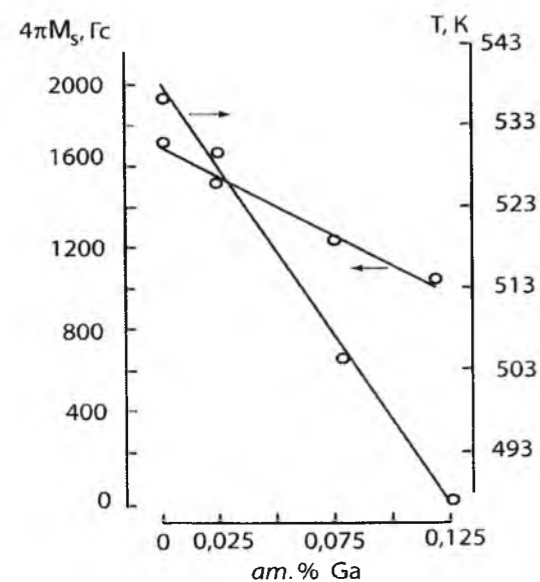


Рис. 3. Залежності намагніченості насичення і температури Кюрі ЗП - заміщених плівок  $\{Y\}_3(Fe, Ga)_5O_{12}$  від вмісту іонів  $Ga^{3+}$ .

### Висновки

1. Для діагностики намагніченості ферогранатових плівок найбільш оперативним і зручним є метод віброуючого зразка.
2. Розроблена установка дозволяє вимірювати такі параметри і залежності: намагніченість насичення  $M_s$ , коерцитивну силу по намагніченості  $H_c$ , температурні залежності  $M_s = f(T)$ ,  $H_c = f(T)$ , петлі гистерезису  $M = f(H)$ .
3. Застосування в магнітометрі схеми тракту вибірного підсилення з двома підсилювачами, розладнаними відносно частоти вібрації, а також методу порівняння магнітного моменту досліджуваного зразка з відомим магнітним моментом еталона такого ж розміру дозволяє підвищити точність і повторюваність результатів вимірювань. Похибка вимірювання не перевищує 5%.

**С.І. Ющук** – доктор технічних наук, професор кафедри фізики;  
**С.О. Юр'єв** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;  
**І.Р. Зачек** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики;  
**В.В. Мокляк** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок ІМФ НАНУ.

- [1]. С.И. Ющук, С.А. Юрьев, П.С. Костюк, В.И. Бондар. Технология и конструирование в электронной аппаратуре 3(57), 22 (2005).
- [2]. Л. Эшенфельдер. Физика и технология цилиндрических магнитных доменов (Мир, М. 1983).
- [3]. С.Б. Убізський. Епітаксійні ферогранатові структури для сенсорів магнітного поля. Автореф. дисертації д-ра фіз. - мат. наук: 01.04.01/ Національний ун-т "Львівська політехніка", Львів, 36 с. (2001).
- [4]. А.М. Балбашов, А.Я. Червоненkis. Магнитные материалы для микроэлектроники (Энергия, М. 1979).
- [5]. D.C. Fowles, J.A. Copeland. Rapid method for determining the magnetization and intrinsic length of magnetic bubble domain materials. - AIP Conf. Proc. (5), 240 (1971).
- [6]. R.W. Shaw, D.E. Hill, R.M. Sandform, J.W. Moody, J. Appl. Physic. 44(5), 2346 (1975).
- [7]. А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков. Магнитные колебания и волны. (Наука. Изд. ФМЛ ВО, М. 1994).
- [8]. С.О. Юр'єв, П.І. Юрчишин, С.І. Ющук, Вісник Нац. Ун.-ту "Львівська політехніка" (592), 42 (2007).
- [9]. А.М. Лаврухин, Установка с вибрационным магнитометром для определения статических характеристик ферромагнитных материалов. В кн.: Измерительная техника (10), 53 (1967).
- [10]. S. Foner, Rev. Sci. Instr. 30(7), 548 (1959).
- [11]. Ю.М. Яковлев, С.П. Генделев. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике (Сов. Радио, М. 1975).

S.I. Yushchuk, S.O. Yuryev, S.R. Zachek, V.V. Moklyak

## Diagnostics of Ferrogarnet Films Magnetization

National university "Lvivska politehnika, 12, Bandery St, Lviv, 79046  
 (032) 258-27-66, E-mail: [svuryev@mail.ru](mailto:svuryev@mail.ru)

\*G.I. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Boulevard,  
 UA-03680 Kyiv-142, Ukraine

The problem of measuring the static magnetic parameters of epitaxial ferrogarnet films was discussed. It is shown that the characteristics of the geometry of ferrite epitaxial structures require changes in the allocation scheme of inductive sensors and in the selective amplification path of magnetometer. The description of the structure and work principle of magnetometer with a vibrating sample. Developed systems can measure the following parameters and dependencies for ferrogarnet films: saturation magnetization  $M_s$ , coercive force  $H_c$ , hysteresis loop, temperature dependence  $M_s = f(T)$  and  $H_c = f(T)$ . The error of measurement shall not exceed 5%.

**Keywords:** garnet film, magnetization, magnetometer.



В.С. Бушкова

## Визначення комплексної магнітної проникності ферит-п'єзоелектричних композитів

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

В даній роботі наведено методику визначення комплексної магнітної проникності композитів складу  $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$  за результатами вимірювання комплексного опору котушок індуктивності з магнітоелектричним осердям. Встановлено, що магнітна проникність магнітоелектриків в діапазоні частот  $10^5 - 6 \cdot 10^8$  Гц практично не залежить від частоти. Показано, що зі збільшенням немагнітної фази в складі композитів зменшується величина магнітної проникності.

**Ключові слова:** магнітоелектричний композит, котушка індуктивності, комплексна магнітна проникність, активний та реактивний опори.

Стаття поступила до редакції 12.03.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

Всі магнітоелектричні матеріали, залежно від структурно-технологічних параметрів, поділяють на однофазні та композиційні. До однофазних матеріалів відносять звичайні монокристалічні або полікристалічні речовини. Однофазні магнітоелектричні матеріали, що володіють одночасно електричною і магнітною структурою, було названо сегнетомагнетиками [1, 2], відкриттю яких сприяв період інтенсивного та успішного розвитку фізики магнітних явищ та сегнетоелектрики.

До відкриття сегнетомагнетиків зі значним вмістом йонів заліза призвів пошук нових сегнетоелектричних з'єднань [3, 4]. В 1958 році Г.А. Смоленський та В.А. Іоффе вказали на принципову можливість співіснування сегнетоелектрики і магнетизму в перовскитних сполуках [5, 6], оскільки одночасна присутність спонтанних магнітних моментів і поляризації в речовинах не заперечувала загальним критеріям виникнення феромагнетизму і сегнетоелектрики окремо.

Однак, однофазні магнітоелектрики не знайшли масштабного застосування в техніці, оскільки вони, за малим виключенням, демонструють магнітоелектричні властивості лише при доволі низьких температурах. Тому дослідники звернулися до іншої можливості створення штучних композитних середовищ, що складаються з двох чи більше фаз, які механічно зв'язані одна з одною. Для створення магнітоелектричних матеріалів, частіше за все, використовують складні оксидні системи, оскільки вони можуть володіти як магніострикційними, так і

п'єзоелектричними властивостями.

Стрімкий розвиток сучасної електронної техніки спонукає до створення магнітоелектричних матеріалів з оптимальними характеристиками, тому наразі є актуальним отримання композитних матеріалів з великим питомим опором та високим значенням магнітоелектричного ефекту.

Відомий вчений Р.Е. Невнгам та інші автори роботи [7] запропонували класифікацію магнітоелектричних композитів за типами зв'язності, згідно якої композитом із зв'язністю типу 3-0 називається композит, одна фаза якого має зв'язність у всіх трьох напрямках та позначається індексом 3. Друга фаза, яка позначається індексом 0, є ізолюваною, тобто не має зв'язності ні в одному напрямку. Узв'язку з цим, розрізняють стержневі, багатошарові та об'ємні композити.

Серед композитних магнітоелектриків стержневі матеріали, що належать до типу зв'язності 1-3, володіють найменшою магнітоелектричною взаємодією. Технологія виготовлення таких матеріалів є достатньо складною [8], а технологічні режими обробки призводять до погіршення їх властивостей, у зв'язку з чим вони є мало придатними для створення на їх основі пристроїв функціональної електроніки.

У зв'язку з труднощами синтезу якісних магнітоелектричних матеріалів для вирішення дослідницьких і прикладних завдань було запропоновано використовувати багатошарові структури з гипом зв'язності 2-2. Фази таких композитів розташовані шарами, причому кожна з фаз має зв'язність у двох напрямках в площинах

шарів, і при цьому вона не пов'язана з іншим шаром тієї ж самої фази. Таким чином, композитні багатошарові магнітоелектричні матеріали [9] створюють за допомогою механічного контакту магнітних і електричних складових структури.

Композитні об'єми, в загальному випадку багатофазні, матеріали представляють собою механічні суміші магнітних і електричних компонентів, виготовлених за керамічною технологією. Очевидно, що композитний багатошаровий матеріал є одновимірною моделлю композитного об'ємного матеріалу.

Важливою перевагою об'ємних композитних матеріалів, крім простоти їх виготовлення, над іншими композитами є те, що за допомогою вибору компонентів магнітоелектричного матеріалу з необхідними значеннями електричної та магнітної проникності і шляхом варіювання процентного вмісту його фаз можна досягти необхідних значень заданого комплексу параметрів. При цьому фази композиту не повинні вступати в хімічну реакцію, а для досягнення максимального магнітоелектричного ефекту необхідне хороше механічне їх з'єднання. Отже, велике значення для фізичних параметрів композиту має тип зв'язності його компонентів.

Таким чином, в композитних матеріалах можуть спостерігатися ефекти, які відсутні в кожному з компонентів. Зокрема, загальною тенденцією для всіх цих матеріалів є наявність в них магнітоелектричної взаємодії, завдяки чому композити знаходять широке практичне застосування [10-12].

Метою даної роботи є розробка методики визначення та вивчення комплексної магнітної проникності магнітоелектричного матеріалу системи  $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ , де  $x = 0,0; 12,5; 25,0; 37,5; 50,0; 62,5$  об.%, в слабких магнітних полях за результатами вимірювань активного та реактивного опорів котушки індуктивності з осердям у формі тороїда.

### 1. Експериментальна частина

У досліджуваних композитах магніострикційна фаза, в якості якої виступає магнісвий ферит, має значно менший опір, ніж п'єзоелектрична фаза титанат барію, що призводить до сильної залежності опору композиту від зв'язності фаз. Переважна кількість феритів напівпровідники, в яких опір сильно знижується при підвищенні температури. Для того, щоб п'єзоелектричний ефект в п'єзоелектричній компоненті був максимально можливим, необхідно матеріал поляризувати. Проте, вже за кімнатної температури виникає проблема при електричній поляризації магнітоелектричних матеріалів, яка при вищій температурі із-за високої провідності фериту практично стає неможливою. Використання об'ємних композитів системи  $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$  з типом зв'язності 3-0 дозволяє підвищити їх опір і полегшує поляризацію.

Методика виготовлення котушок індуктивності

на основі композитів складу  $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$  описана в [13].

Фазовий склад контролювався за допомогою рентгеноструктурного аналізу, який проводився на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням  $\text{Cu}(K\alpha)$ -випромінювання. Проведений аналіз підтвердив існування в синтезованих композитах магнітної фази зі структурою шпінелі і сегнетоелектричної зі структурою перовскиту.

Вимірювання імпедансу котушок індуктивності з магнітоелектричним осердям проведено за допомогою спектрометра Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот  $10^2 - 10^6$  Гц.

### II. Результати досліджень та їх обговорення

Для феромагнітних матеріалів, які застосовують на різних частотах, важливою характеристикою є частотні залежності початкової магнітної проникності і магнітних втрат, які ще називають магнітними спектрами [14].

Якщо магнітне поле змінюється за законом синуса, тобто

$$H = H_0 e^{j\omega t}, \quad (1)$$

то індукція, відповідно, через втрати відставатиме за фазою на деякий кут  $\delta$ :

$$B = B_0 e^{j(\omega t - \delta)} \quad (2)$$

Для того, щоб охарактеризувати явища, що протікають у феромагнітних матеріалах, які знаходяться у змінних магнітних полях, використовують поняття комплексної магнітної проникності [15]:

$$\mu = \frac{B}{H} = \frac{B_0}{H_0} e^{-j\delta} \quad (3)$$

Звідки

$$\mu = \frac{B_0}{H_0} \cos \delta - j \frac{B_0}{H_0} \sin \delta = \mu' - j\mu'', \quad (4)$$

де  $\mu' = \frac{B_0}{H_0} \cos \delta$  дійсна частина магнітної проникності, а  $\mu'' = j \frac{B_0}{H_0} \sin \delta$  уявна.

Величина  $\mu'$  характеризує оборотну проникність, при якій втрати відсутні,  $\mu''$  проникність, пов'язану з необоротними процесами, тобто з процесами, при яких енергія витрачається на роботу перемагнічування та на нагрівання струмами Фуко.

Магнітні втрати зазвичай характеризуються співвідношенням:

$$\text{tg} \delta = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (5)$$

Відомо, що зміна намагніченості зумовлена коливаннями доменних границь і поворотом вектора

намагніченості, тому частотна залежність  $\mu'$  і  $\mu''$  характеризується критичними частотами цих двох процесів, тобто резонансом доменних границь і більш високочастотним резонансом прелесії намагніченості в доменах.

Розглянемо включену в коло змінного струму котушку індуктивності, створену шляхом нанесення на композитне осердя обмотки з тонкого мідного дроту. Тоді комплексну потужність, що поглинається в осерді даної котушки, можна описати формулою:

$$P = UIe^{i\delta} = UI \cos \delta + jUI \sin \delta = P' + jP'' \quad (6)$$

де  $P'$  активна потужність, що характеризує швидкість необоротного перетворення електричної енергії в інші види енергії (теплову і електромагнітну),  $P''$  реактивна потужність, яка характеризує навантаження, що створюють в електротехнічних пристроях коливання енергії у колі синусоїдального змінного струму.

З іншого боку комплексну потужність можна виразити через потужність магнітних втрат  $P_k$  за допомогою формули [16]:

$$P = P_k \cdot \frac{1}{\operatorname{tg} \delta} \quad (7)$$

Згідно з [17] магнітні втрати в композитному осерді можна описати співвідношенням:

$$P_k = 2\pi f \mu_r \mu_0 H^2 V \sin \delta \quad (8)$$

де  $H$  напруженість магнітного поля,  $\mu_r$  відносна магнітна проникність матеріалу,  $\mu_0$  магнітна стала,  $\delta$  кут магнітних втрат матеріалу осердя.

Як відомо, напруженість магнітного поля виражається формулою:

$$H = \frac{\Phi}{\mu_r \mu_0 S} \quad (9)$$

де  $\Phi$  магнітний потік,  $S$  площа поперечного перерізу осердя.

Підставивши останній вираз у формулу (8), отримаємо:

$$P_k = \frac{2\pi f \Phi^2 \sin \delta}{\mu_r \mu_0 S^2} \quad (10)$$

Аналогічно, після підстановки виразу (10) у (7), отримаємо:

$$P = \frac{2\pi f \Phi^2 \sin \delta}{\mu_r \mu_0 S^2} + j \frac{2\pi f \Phi^2 \cos \delta}{\mu_r \mu_0 S^2} \quad (11)$$

звідки

$$P = \frac{2\pi f \Phi^2}{\mu_r \mu_0 S^2} (\sin \delta + j \cos \delta) \quad (12)$$

Комплексну потужність можна записати у наступному вигляді:

$$P = UI^* = I^2 Z = \frac{U^2}{Z^*} \quad (13)$$

де  $U$ ,  $I$  та  $Z$  комплексні напруга, струм та імпеданс відповідно,  $*$  оператор комплексного спряження. Зі співвідношення (13) виразимо спряжений

комплексний опір котушки:

$$Z^* = \frac{U^2}{P} \quad (14)$$

Підставимо в останню формулу вираз (12) і одержимо:

$$Z^* = \frac{\mu_r \mu_0 S^2 U^2}{2\pi f \Phi^2 (\sin \delta + j \cos \delta)} \quad (15)$$

Враховуючи властивість комплексно-спряжених чисел  $Z \cdot Z^* = |Z|^2$ , формула для обчислення комплексного опору матиме наступний вигляд:

$$Z = \frac{\mu_r \mu_0 S^2 U^2}{2\pi f \Phi^2} (\sin \delta + j \cos \delta) \quad (16)$$

Якщо виділити дійсну та уявну частини, то отримаємо співвідношення для активного та реактивного опорів котушки:

$$Z' = \frac{\mu_r \mu_0 S^2 U^2}{2\pi f \Phi^2} \sin \delta \quad (17)$$

$$Z'' = \frac{\mu_r \mu_0 S^2 U^2}{2\pi f \Phi^2} \cos \delta \quad (18)$$

Оскільки  $U = 2\pi f w \Phi$ , а  $V = Sl$ , де  $w$  число витків котушки,  $l$  – довжина середньої магнітної лінії осердя, то можна записати:

$$Z' = \frac{2\pi f \mu_r \mu_0 S w^2}{l} \sin \delta \quad (19)$$

$$Z'' = \frac{2\pi f \mu_r \mu_0 S w^2}{l} \cos \delta \quad (20)$$

Використовуючи вирази (4), (19) та (20) визначимо складові комплексної магнітної проникності:

$$\mu' = \mu_r \cos \delta = \frac{l}{2\pi f \mu_0 S w^2} \cdot Z'' \quad (21)$$

$$\mu'' = \mu_r \sin \delta = \frac{l}{2\pi f \mu_0 S w^2} \cdot Z' \quad (22)$$

Беручи до уваги, що  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн·м, а для тороїда  $l = \pi d_{cp}$ , де  $d_{cp}$  середній діаметр осердя, одержимо:

$$\mu' = \frac{d_{cp} \cdot 10^7}{8\pi S w^2} \cdot Z'' \quad (23)$$

$$\mu'' = \frac{d_{cp} \cdot 10^7}{8\pi S w^2} \cdot Z' \quad (24)$$

Тоді абсолютну величину магнітної проникності знайдемо за формулою:

$$\mu = \sqrt{(\mu')^2 + (\mu'')^2} \quad (25)$$

На рис. 1 наведено частотну залежність абсолютної величини магнітної проникності. Зі збільшенням частоти змінного поля спостерігається зменшення магнітної проникності  $\mu$  для всіх досліджуваних композитів, що було відмічено в

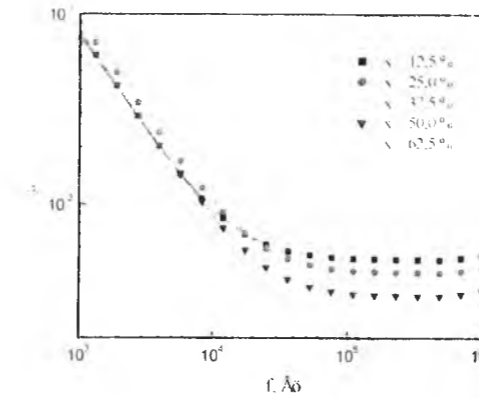


Рис. 1. Залежність магнітної проникності композитів  $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$  від частоти.

роботі [13]. Як правило, у феромагнетиках це відбувається внаслідок поверхневого ефекту, зумовленого вихровими струмами, оскільки струми Фуко перешкоджають проникненню магнітного поля в матеріали.

Однак, і при відсутності струмів Фуко в напівпровідниках також спостерігається дисперсія магнітної проникності [18]. Оскільки досліджувані композитні матеріали володіють високим питомим опором, то вплив струмів Фуко на величину магнітної проникності є незначним. В цьому випадку зі зростанням частоти магнітна індукція всередині осердя із-за різних причин уже не може слідувати за високочастотним магнітним полем, і тому спостерігається зменшення магнітної проникності з ростом частоти. Однією з причин частотної залежності магнітної проникності є процеси зміщення границь між доменами.

Судячи з рис. 1, магнітна проникність композитів в діапазоні частот  $10^5 - 6 \cdot 10^5$  Гц практично не залежить від частоти.

В змінних магнітних полях в магнітних матеріалах виникають втрати енергії, обумовлені, головним чином, втратами на гістерезис і на вихрові струми. Втрати на гістерезис за один цикл перемагнічування визначаються площею статичної петлі гістерезису, отриманої при повільній зміні магнітного поля.

Втрати на вихрові струми визначаються величиною електричного опору магнітного матеріалу і залежать від частоти перемагнічування, зростаючи пропорційно квадрату збільшення частоти зміни магнітного поля. Як уже було зазначено вище, композити складу  $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$  володіють великим питомим опором [19], тому

втрати на вихрові струми можна знехтувати.

Відомо [20], що в слабких магнітних полях при низьких частотах основним джерелом втрат в осерді є втрати на гістерезис.

Втрати в магнітному матеріалі, в змінному полі можна оцінювати за допомогою тангенса кута магнітних втрат  $\operatorname{tg} \delta_m$ , який, згідно експериментальних даних, зменшується з ростом частоти. Підтвердженням цього є робота [21], де досліджено процеси перемагнічування ферит-п'єзоелектричних композитів складу  $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ , в результаті чого було отримано петлі гістерезису при різних частотах. Виявлено, що зі збільшенням частоти петля магнітного гістерезису звужувалась, коерцитивна сила зменшувалась, при цьому залишкова магнітна індукція залишалась сталою. Це значить, що з ростом частоти зменшується площа петлі гістерезису, і відповідно, зменшуються втрати магнітного поля на гістерезис.

Для застосування магнітних матеріалів у змінних полях важливе значення мають не тільки їх магнітні, але і електричні властивості. При великому електричному опорі у магнітоелектриків необхідно враховувати також їх діелектричні властивості, що характеризуються діелектричною проникністю і тангенсом кута діелектричних втрат. В.К. Аркадєв назвав їх бікомплексними, оскільки основні їх властивості у змінних полях можна описати двома комплексними величинами: комплексною магнітною проникністю та комплексною діелектричною проникністю [20].

Відомо, що при застосуванні бікомплексних речовин в якості осердь котушок індуктивності діелектричні втрати, які в них створюються, можуть впливати на тангенса кута втрат таких котушок.

## Висновки

Таким чином, в даній роботі одержано формули, які дають змогу обчислити дійсну та уявну частини комплексної магнітної проникності за вимірними активним та реактивним опором котушки індуктивності.

У ферит-п'єзоелектричних композитах складу  $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ , які були використані для виготовлення магнітних осердь, завдяки великому питомому опором, втрати на вихрові струми практично відсутні. При цьому магнітні втрати на гістерезис зменшуються з ростом частоти.

- [1] Г.А. Смоленський, И.Е. Чупис, Успехи физических наук 137(3), 415 (1982).
- [2] Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов, Сегнетомагнетики (Наука, Москва, 1982).
- [3] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, ЖЭТФ 28, 1491 (1958).
- [4] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, С.Н. Попов, ЖТФ 28, 2152 (1958).
- [5] G.A. Smolenskii, V.A. Vokov, J. Appl. Phys. 35, 915 (1964).
- [6] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Изв. АН СССР, Сер. Физическая 25(11), 1333 (1961).

- [7] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross, Mat. Res. Bull. 13, 525 (1978).  
 [8] Z. Shi, C.W. Nan, J. Zhang, J. Appl. Phys. 99(12), 1241 (2006).  
 [9] М.И. Бичурин, В.М. Петров, С.В. Аверкин, ФТТ 52 (10), 1975 (2010).  
 [10] А. Коряев, V. Bushkova, В. Ostafiychuk, Sol-Gel Synthese und Eigenschaften der weichmagnetischen Nanoferrite und Verbundwerkstoffen. Physik und Technologie der Nanoferrite mit dem Bariumtitanat (Lap Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2013).  
 [11] Д.А. Филиппов, Т.А. Галкина, G. Srinivasan, Письма в ЖТФ 36(21), 23 (2010).  
 [12] R. P. Mahajan, K.K. Patankar, M.B. Kothale, S.C. Chaudhari, V.L. Mathe, S.A. Patil, Pramana 58, 1115 (2002).  
 [13] В.С. Бушкова, Фізика і хімія твердого тіла 13(3), 645 (2012).  
 [14] С. Крупичка, Физика ферритов и родственных им материалов (Мир, Москва, 1976).  
 [15] Ю. Ситилзе, Х. Саго, Ферриты (Мир, Москва, 1964).  
 [16] Л.А. Бессонов, Теоретические основы электротехники (Высшая школа, Москва, 1973).  
 [17] К.М. Поливанов, Ферромагнетик (Гос. энергетическое изд-во, Москва, 1957).  
 [18] Е.С. Боровик, В.В. Еременко, А.С. Мильер, Лекции по магнетизму (Физматлит, Москва, 2005).  
 [19] В.С. Бушкова, О.В. Копаев, Фізична інженерія поверхні 10(4), 308 (2012).  
 [20] Л.И. Рабкин, Высоочастотные ферромагнетики (Государственное издательство физико-математической литературы, Москва, 1960).  
 [21] В.С. Бушкова, О.В. Копаев, Фізика і хімія твердого тіла 13(2), 363 (2012).

V.S. Bushkova

### Determination of Complex Magnetic Permeability of Ferrite-Piezoelectric Composites

In this paper the  $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$  composite systems in the form of toroid were obtained. It was presented the method of determining of complex magnetic permeability of ferrite-piezoelectric materials by the results of measuring complex impedance of inductance coil with magnetoelectric core. It was found that magnetic permeability of magnetoelectric composites in the frequency range  $10^5 - 6 \cdot 10^6$  Hz does not depend on frequency. It was shown that with increasing concentration of ferroelectric phase in the composites magnetic permeability decreases.

**Key words:** magnetoelectric composite, inductance coil, complex magnetic permeability, real resistance and reactance.

УДК 539.21

ISSN 1729-4428

Т.М. Біцданюк<sup>1</sup>, І.І. Григорчак<sup>1</sup>, Ф.О. Івашишин<sup>1</sup>, Д.В. Матулка<sup>1</sup>,  
С.І. Будзуляк<sup>2</sup>, Л.С. Яблонь<sup>3</sup>

### Імпедансний відгук і фотодіелектричні властивості нанопористих кремнеземних матриць з інкапсульованими родаміном-с і родаміном-бж

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, lvangra@rambler.ru  
<sup>2</sup>Інститут фізики напівпровідників імені В.С. Лащарьова НАН України, пр. Пауки, 41, Київ-28, 03028  
<sup>3</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000

В роботі представлено результати досліджень характеристик пористої кремнеземної матриці МСМ-41 з інкапсульованим в її пори барвником родамін-С чи родамін-6Ж. Встановлено характер змін частотної дисперсії імпедансу, тангенса кута електричних втрат та діелектричної проникності цих зразків при нагріванні та освітленні. За даними термостимульованої деполіаризації проаналізовані відмінності в модифікації домішкового спектру, спричинені різними видами гостьових контентів. Знайдено умови, при яких синтезовані наногібриди можуть виявитися цікавими в якості квантових акумуляторів електричної енергії.

**Ключові слова:** МСМ-41, родамін-С, родамін-6Ж, система «господар-гість», імпеданс, діаграми Найквіста, діелектрична проникність, тангенс кута електричних втрат, термостимульована деполіаризація.

Стаття поступила до редакції 22.03.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

Останнім часом спостерігається бурхливий розвиток досліджень наногібридів, отриманих інкапсуляцією гостьових компонентів у молекулярно-граткові матриці. Властивості та структура речовини у гостьових позиціях нанопористих матриць та поза ними можуть значно відрізнятися. Суттєву роль в цьому відіграє ступінь заповнення пористої матриці, взаємодії частинок зі стінками пор та міжчастинкова взаємодія. Водночас, це суттєво позначається на характеристиках самих наноконструктивів.

На сьогоднішній день досить ґрунтовно вивчені особливості поведінки сегнетоелектриків [1-4], ферромагнетиків [5-8], надпровідників та суперіоніків [9-10] в мезопористих матрицях поблизу фазових переходів. Водночас, досить нильна увага прикована і до гостей органічної природи, особливо - до барвника родамін-6Ж. Це пов'язано з тим, що біосумісні і нетоксичні мезопористі кремнеземні частинки з інкапсульованим органічним барвником представляють великий інтерес для створення на їх основі флуоресцентних біомаркерів та для багатофункціональних систем цілеспрямованої доставки лікарств [1, 11-12]. Перераховані наногібриди є перспективними і для застосування в системах

випромінювання і лазерної генерації на основі колоїдних фотонних кристалів, сформованих з цих частинок [13-14]. Показано, що мезопористі  $\text{SiO}_2$  матриці з барвником фотостабільні [15-16] і свіять на порядок яскравіше від полімерних матриць з впровадженими в них напівпровідниковими квантовими точками відносно вихідного барвника [17-18].

Очевидно, що для подальшого прогресу в комплексному дослідженні таких наногібридів, спрямованому на розширення сфер їх практичного застосування, необхідно здобутий об'єм знань доповнити з'ясуванням закономірностей струмопроходження, зумовленого як носіями заряду, так і струмами зміщення, та поляризаційних процесів в температурному полі і полі світлової хвилі. На жаль, цьому аспекту проблеми найменше надавалася увага, а в багатьох випадках вона відсутня взагалі. Тому метою даної роботи є заповнення, в певній мірі, зазначеної прогалини в цій галузі знань.

### 1. Концептуальні положення і методика експерименту

В експериментах використовували МСМ-41 [19] торгової марки Sigma-Aldrich в якості молекулярно-

граткового нанопористого регулярного матеріалу - господаря на основі  $SiO_2$ . MCM-41 має гексагональну структуру типу бджолиних сот з товщиною стінок 0,6...0,8 нм і каліброваним розміром пор, який можна направлено змінювати в діапазоні 3-10 нм. Згідно даних електронної мікроскопії, діаметр пор становив ~ 37 Å. Відповідно, питома поверхня каналів становить 984 м<sup>2</sup>/г. Стінки пор MCM-41 аморфні, але на великих масштабах молекулярні ґратки володіють дальнім порядком. Гостьовим контентом виступали барвники родамін-6Ж (R6G) та родамін-С (RC). Застосування останнього, напевно, дозволить більше зрозуміти фізичні закономірності зміни властивостей вихідної матриці завдяки відмінностям [20] електронної будови RC від R6G. Впровадження барвників досягається за допомогою методики інкапсуляції [2, 21], за якою формувалися зразки для досліджень. Імпедансні виміри виконані в діапазоні частот  $10^{-3} \pm 10^0$  Гц при температурах  $-30 \pm 60$  °C як в темряві, так і при освітленні інтегральним світлом через тепловий фільтр за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB" фірми "ECO CHEMIE" (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Частотні залежності комплексного імпедансу (Z) аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%. Спектри термостимульованої деполаризації записувалися в режимі короткозамкнутих контактів при лінійному нагріванні зі швидкістю 5 °C/хв.

## II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені частотні залежності дійсної складової комплексного питомого імпедансу ( $Re Z$ ) досліджуваного MCM-41 до і після впровадження R6G та RC, виміряні в темряві та при освітленні.

Видно, що при кімнатній температурі (293 К)  $Re Z$  для вихідної матриці MCM-41 веде себе звичайним чином: низькочастотна вітка переходить у низпадаючу при високих частотах, зокрема і за рахунок вкладу перескокової провідності з участю локалізованих станів поблизу рівня Фермі, або процесів збудження захоплення носіїв у хвості зон чи в зоні делокалізованих станів [22, 23]. При цьому  $Re Z$  є монотонною функцією частоти. Після інкапсуляції барвників реальна складова комплексного питомого імпедансу в найнижкочастотнішій області зменшуються більш як на два порядки. Інкапсульований родамін-6Ж спричиняє сильніше зменшення  $Re Z$ , ніж родамін-С, однак ріст фоточутливості, викликаний інкапсуляцією, навпаки - дещо більший у випадку останнього гостя. Неординарним фактом є те, що при освітленні наногібриду MCM-41<RC> спостерігається деформація (немонотонна частотна дисперсія) низько- та середньочастотних ділянок  $Re Z(\omega)$ . Як було показано нами в [24], така поведінка, як правило, спряжена з появою індуктивного відгуку. І дійсно, як бачимо з наведених на рис. 2 діаграм

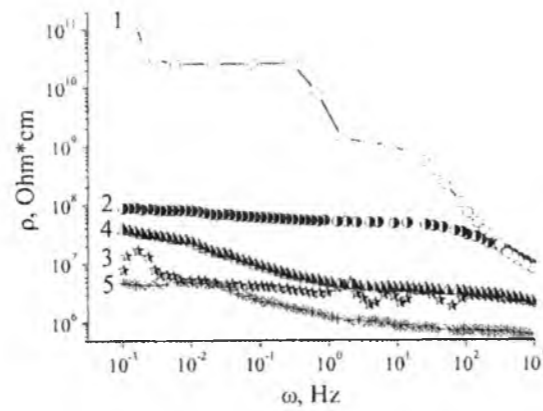


Рис. 1. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу MCM-41<RC> та MCM-41<R6G>, виміряні в темряві (2), (4), та при освітленні (3), (5) відповідно. (1) вихідна молекулярно-ґраткова матриця MCM-41.

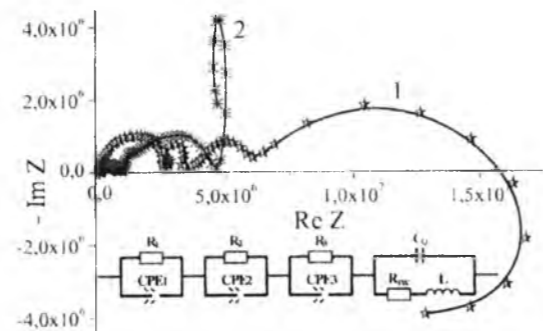


Рис. 2. Діаграми Найквіста MCM-41<RC> (1) та MCM-41<R6G> (2), виміряні при освітленні.

Найквіста низькочастотна вітка відповідного голографу переходить у IV індуктивний квадрант. Це явище «від'ємної» ємності достатньо добре відоме з літературних джерел, хоч його механізм остаточно не з'ясований і, мабуть, він не має єдиної природи [25-29]. За найбільш загальним механізмом, індуктивна поведінка виникає навіть коли заряд вводиться в області малих або надмалих розмірів, тобто, діапазону декількох нанометрів [30]. Для MCM-41<R6G> індуктивний відгук не візуалізується.

З рис. 2. видно, що для обох видів контенту характерною спільною ознакою є чотирихлудовий характер діаграм Найквіста, які відображає бар'єрний енергетичний рельєф для струмопроходження через матрицю MCM-41 з інкапсульованим барвником. Абстрагуючись від змін в параметрах високо- і двох середньочастотних дуг, слід звернути увагу на принципову відмінність низькочастотних віток, які відображають струмопроходження через межу поділу „господар-гість”. Різницю характеру частотного генезису низькочастотного імпедансу слід пов'язати з відмінностями в електронній будові родаміну-6Ж і родаміну-С.

Вперше спостережуваний нами механізм гігантської від'ємної фотоемності найімовірніше пов'язаний з фотозбудженням електронів із зайнятих станів нижче рівня Фермі і формуванням таким чином пасткових центрів для інжекттованих

електронів з часом релаксації більшим від півперіоду синусоїдального сигналу. У відповідності до цього еквівалентна електрична схема може бути представлена у вигляді, наведеному на вставці до рис. 2. У ній, найвищочастотніша паралельна ланка  $R_{rec}/CPE_1$  (де  $CPE_1$  - елемент постійної фази ємнісного типу [31]) моделює розподілену ємність, зумовлену наявністю вакансій або домішкових дефектів, які забезпечують електронну провідність при кімнатній температурі), дві середньочастотні ланки відображають струмопроходження через енергетичні бар'єри двох видів в гостьових позиціях. Найнижкочастотніша ланка  $C_{q1}/R_{rec}L$  моделює струмопроходження через межу поділу барвник/кремнеземна матриця. В ній  $R_{rec}$  опір рекомбінації, який моделює заваду для заряджання  $C_q, L$  - індуктивність,  $C_q$  - квантова ємність [32], яка описується рівнянням  $C_q = e^2 \frac{dn}{dE_{Fn}}$ , де  $n$

концентрація електронів,  $E_{Fn}$  енергетичне положення електронного квазірівня Фермі. Для останньої вітки у низькочастотній границі адмітанс може бути записаний як:

$$Y(\omega) = \frac{1}{R_{rec} + i\omega L} + i\omega C_q \quad (1)$$

За низьких частот рівняння (1) приймає наступний вигляд

$$Y(\omega) = \frac{1}{R_{rec}} - i\omega C_q \quad (2)$$

де  $C = C_L - C_Q; C_L = 1/R_{rec}^2$

Відповідно до рівняння (2), на дуже низьких частотах ( $\omega \ll 1/(R_{rec}C)$ ) імпеданс останньої ланки еквівалентної електричної схеми для освітленого наногібриду це паралельне з'єднання опору рекомбінації і постійної від'ємної ємності, величиною  $C$ . Очевидно, що за умови, коли  $C_L > C_Q$ , низькочастотна вітка заходить у IV-індуктивний квадрант, демонструючи індуктивний відгук. Навпаки, коли  $C_L < C_Q$ , голограф імпедансу залишається в першому квадранті. Виходячи з результатів комп'ютерної параметричної ідентифікації еквівалентної електричної схеми, зведеними в таблицю 1, бачимо, що умова  $C_L > C_Q$  добре виконується для MCM-41<RC>, для якого і візуалізується індуктивний відгук. Принагідно зазначимо, що величина індуктивного відгуку більше як на порядок перевищує відповідне значення, знайдене в [30] для сонячних елементів. Для синтезованого наногібриду MCM-41<R6G> в умові  $C_L < C_Q$  зміна знаку нерівності забезпечується в основному ростом квантової ємності та опором рекомбінації, оскільки значення  $L$  лежать в межах похибки експерименту і моделювання. Розрахунок квантової ємності для потенціальної ями дає нам вираз:

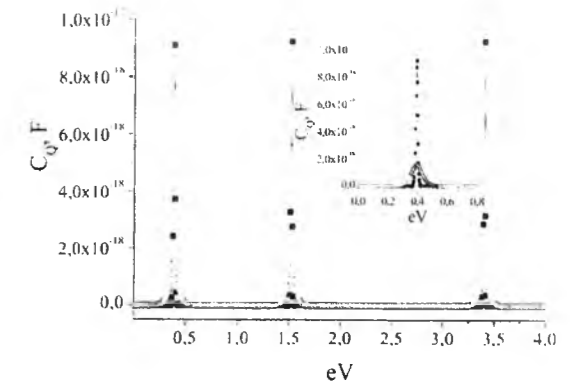


Рис. 3. Залежність квантової ємності від положення рівня Фермі, розрахована для потенціальної ями з шириною 1 нм.

Таблиця 1

	$C_q, \Phi$	$R_{rec}, \text{Ом}$	$L, \text{пФ}$
MCM-41<RC>	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^7$
MCM-41<R6G>	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$

$$C_q = \frac{e^2}{4kT} \times$$

$$\times \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \text{ch}^{-2} \left( \frac{E_n + E_g/2 + eV}{2kT} \right) + \text{ch}^{-2} \left( \frac{E_n + E_g/2 - eV}{2kT} \right) \right]$$

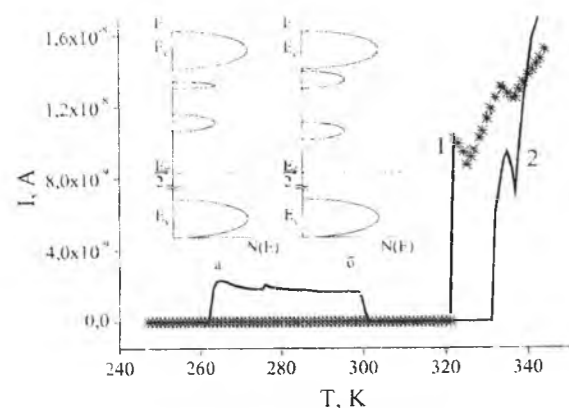
де:  $E_n$  - квантові стани системи,  $E_n = E_1 n^2$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$  - номер дискретного стану,  $E_1 = \frac{h^2 \pi^2}{2ma^2}$  - енергія

основного стану,  $a$  - ширина потенціальної ями,  $m$  - маса електрона),  $k$  - стала Больцмана,  $T$  - температура,  $E_g$  - ширина забороненої зони.

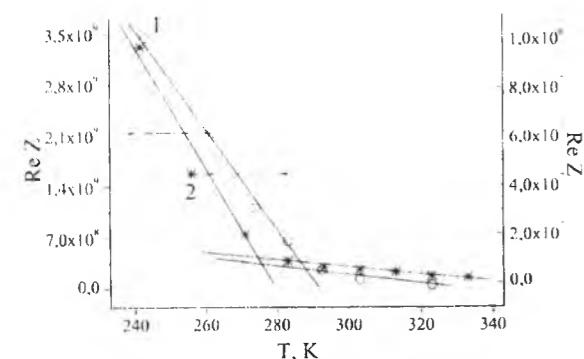
Графічне зображення цієї залежності для різних температурних областей наведено на рис. 3. Бачимо, що абсолютне значення квантової ємності сильно залежить від температури та положення рівня (квазірівня) Фермі, які змінювалися за допомогою члена  $eV$ . Звідси можна зробити висновок, що причину різниці величин квантової ємності для MCM-41<R6G> і MCM-41<RC> насамперед слід віднести до різного положення в них рівня Фермі. Таким чином, квантова ємність, визначаючись «швидкістю» зміни положення рівня (або квазірівня при освітленні) Фермі при інжекції електронів, залежить від енергетичної топології електронних станів (зокрема і пасткових).

Очевидно, що  $R_{rec}$  також залежить від енергетичної топології Fe, що вона є різною для обох синтезованих наногібридів підтверджується даними термостимульованої деполаризації (ТСД), наведеними на рис. 4. Поява струмів ТСД викликана наявністю пасткових центрів, які є причиною виникнення залишкової поляризації внаслідок викиду електронів і дірок з екранованих просторовим зарядом асиметричних потенціальних ям [33-37]. Як





**Рис. 4.** Струми термостимульованої деполаризації MCM-41<RC> (1) та MCM-41<R6G> (2). На вставці енергетичні діаграми притягальної взаємодії між «гостьовими компонентами» RC (а) і R6G (б).



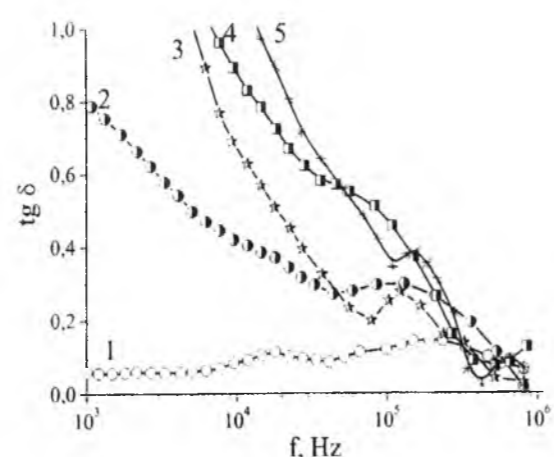
**Рис. 5.** Температурні залежності реальної складової питомого імпедансу MCM-41<RC> (1) та MCM-41<R6G> (2).

видно з рис. 4, температурний генезис струмів термостимульованої деполаризації, виміряних в режимі короткозамкнутих контактів, відображає відмінність в електронній будові гостьового контенту.

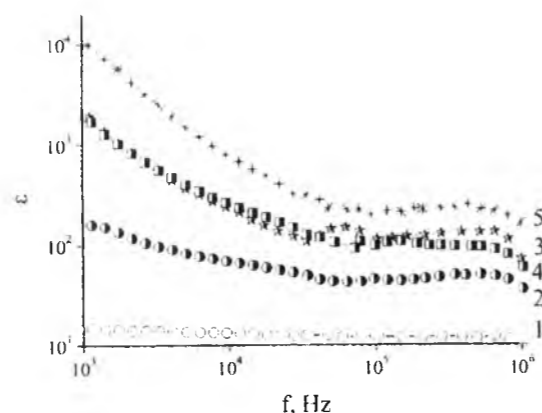
Так, на відміну від MCM-41<RC> для MCM-41<R6G> візуалізується спектральна смуга, що відповідає практично неперервному набору часів релаксації з температурного інтервалу 260 ÷ 300 К.

В цьому разі слід констатувати, що переважна більшість відповідних пасткових центрів є спустошені за температури вимірювання 293 К. «Мовою густини станів» дана відмінність проілюстрована на вставці до рис. 4. Водночас слід відзначити зміщення високотемпературного релаксаційного максимуму – на  $10^0$  в бік високих температур, тобто формування більш глибоких центрів прилипання. За такої зміни температури відбувається зміна механізмів провідності (рис. 5), найімовірніше від активаційного (низькотемпературна область) до тунельного при  $t > 10^0$ .

Вищенаведені особливості механізмів струмопроходження в синтезованих наногібридах повинні певним чином проявитися і в поляризаційних властивостях, хоча б за рахунок



**Рис. 6.** Частотні залежності тангенса кута електричних втрат MCM-41<RC> та MCM-41<R6G>, виміряні в темряві (2), (4), та при освітленні (3), (5) відповідно. (1) – вихідна молекулярно-граткова матриця MCM-41.



**Рис. 7.** Частотні залежності діелектричної проникності MCM-41<RC> та MCM-41<R6G>, виміряні в темряві (2), (4), та при освітленні (3), (5) відповідно. (1) – вихідна молекулярно-граткова матриця MCM-41.

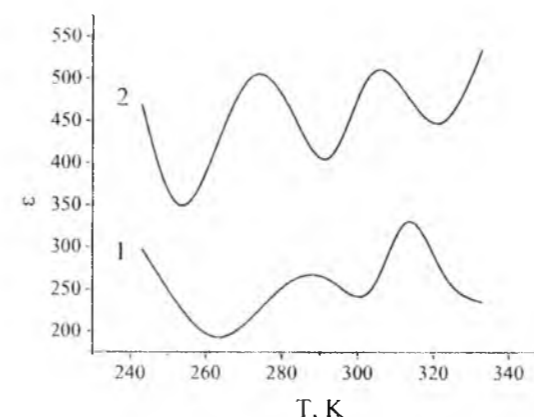
максвелл-вагнерівської сегментарної поляризації та додаткової поляризації, що виникає при перескоках носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі [38-39]. Для експериментального обґрунтування цих міркувань, аналіз поляризаційних характеристик проводився у діапазоні частот 1 кГц – 1 МГц, оскільки в ньому тангенс кута електричних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) матриці MCM-41 є суттєво меншим від одиниці (рис. 6).

Як видно з рисунку, впровадження барвників викликає ріст  $\text{tg}\delta$ , що є очікуваним, так як в цьому разі зростає дисипація енергії, пов'язана з електропровідністю. Аналогічну природу має і ріст  $\text{tg}\delta$  при освітленні. Діелектрична проникливість у даній частотній області після інкапсуляції R6G і RC, дійсно, сильно зростає (рис. 7), причому для R6G цей ріст суттєво перевищує ріст, викликаний інкапсуляцією RC.

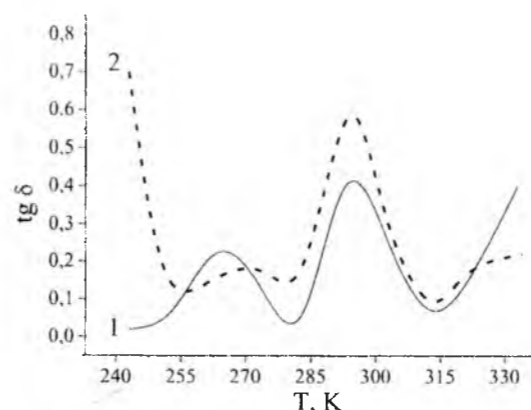
Екстремуми на температурних залежностях діелектричної проникності  $\epsilon$  (рис. 8) знову ж таки

зсунуті на  $10^0$ , засвідчуючи немонотонний характер  $\epsilon(T)$ . Освітлення викликає подальший ріст діелектричної проникності, причому, сильніший для RC, і спричиняє появу аномальної частотної дисперсії для MCM-41<RC> у діапазоні  $34 < \omega < 63$  кГц. Подібна частотна аномалія, у відповідності до [39], якраз і пов'язана з перескоковим механізмом струмопроходження. Більш як десятикратний ріст діелектричної проникності на частоті 1000 Гц при освітленні вказує на перспективність застосування синтезованих наногібридів для створення високочастотних фотодіелектричних радіочастотного діапазону надвисокої ємності.

Для з'ясування можливих механізмів, які є відповідальними за спостережувані ефекти сильного зростання діелектричної проникності, з самого початку необхідно звернутися до структури досліджуваних об'єктів. Добре відомо, що фазами,



**Рис. 8.** Температурні залежності діелектричної проникності MCM-41<RC> (1) та MCM-41<R6G> (2) виміряні на частоті 50 кГц.



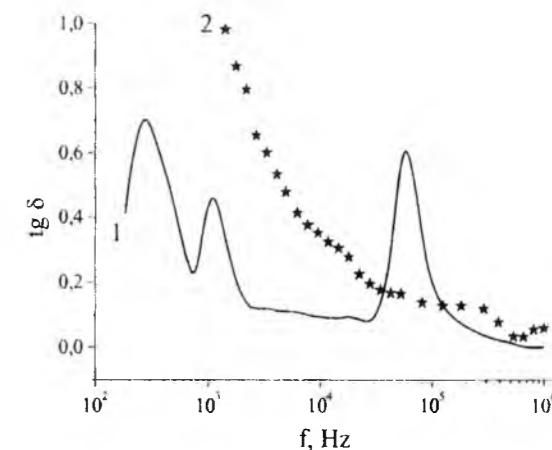
**Рис. 9.** Температурні залежності тангенса кута електричних втрат MCM-41<RC> (1) та MCM-41<R6G> (2), виміряні на частоті 50 кГц.

яким властиве гігантське значення діелектричної проникності в певному температурному околі є сегнетоелектрики. В цьому аспекті з температурної залежності MCM-41<RC> і MCM-41<R6G> (рис. 8) впливала би наявність двох точок Кюрі (як, наприклад, для класичного сегнетоелектрика – сегнетової солі [40]). Однак відсутність різкого спаду максимальних значень  $\epsilon$  з подальшим ростом

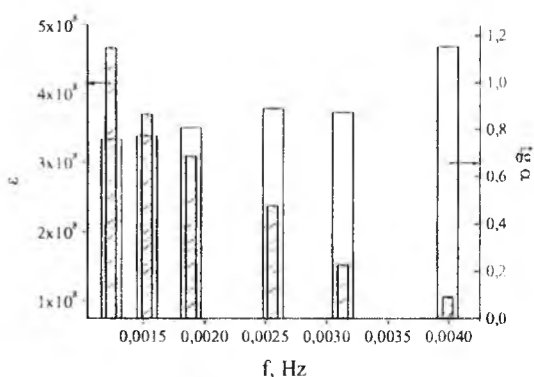
частоти, які залишаються практично незмінними для досліджуваних наногібридів, вказує на необхідність пошуку альтернативного механізму спостережуваних явищ.

При цьому слід додати, що протилежний до  $\epsilon(T)$  температурний генезис  $\text{tg}\delta(T)$ , властивий лише для низькотемпературних ( $T < 10^\circ\text{C}$ ) екстремумів (рис. 9), свідчить про те, що екстремуми дисипації енергії мають різну фізичну природу і залежать від механізму струмопроходження. Це добре відображається і частотними залежностями  $\text{tg}\delta$  (рис. 10), які ілюструють зміну різко немонотонної частотної поведінки на плавну з підвищенням температури від  $-10^\circ\text{C}$  до  $+40^\circ\text{C}$ . Все це вказує на складніші механізми релаксації, ніж дебаєвський чи джоншерівський [41].

Виходячи з архітектури синтезованих наногібридів найімовірніше допустити, що гостьовий контент за своєю суттю представляє собою координаційні дефекти, структура яких відмінна від вихідної матриці, з від'ємною кореляційною енергією. Ці дефекти утворюють квазінеперервний спектр локалізованих станів в забороненій зоні [42]. Враховуючи наші припущення та аналіз літературних даних [43-45] дає змогу резюмувати наступний можливий альтернативний механізм колосального значення діелектричної проникності. Високе



**Рис. 10.** Частотні залежності тангенса кута електричних втрат MCM-41<RC>, виміряні при температурах  $-10^\circ\text{C}$  (1) та  $+40^\circ\text{C}$  (2).



**Рис. 11.** Інфранизькочастотна поведінка  $\epsilon(f)$  і  $\text{tg}\delta(f)$  – 2 для MCM-41<R6G> при освітленні.

значення діелектричної проникності може бути пов'язане з особливим станом електронної підсистеми, а саме, перерозподілом носіїв заряду між нанокластерами. За такого перерозподілу, сусідні пари різних фаз заряджені протилежними знаками і їх можна розглядати як диполі, які вносять суттєвий вклад в діелектричну проникність за рахунок зарядової поляризації. Механізм розподілу між різними фазами може бути зумовлений:

- різним значенням хімпотенціалу фаз;
- тунелюванням, при якому час життя електронів на певних рівнях може бути досить великим і система буде заряджена, що обумовлює падіння опору (рис. 5).

Водночас, відзначене вище захоплення заряду пастками в бар'єрному шарі і емісія зарядів в область зерна – процеси, еквівалентні перемицанню квазидіполів у зовнішньому полі. При цьому, просторовий заряд, відповідальний за поляризаційний процес, формується перерозподілом носіїв заряду по локальних станах, зумовлених наявністю заряджених дефектів  $D^+$ ,  $D^-$  і потенціальних бар'єрів між основною матрицею і кластерами з підвищеною координацією [46, 47].

В межах вищезгаданої моделі стає зрозумілим спостережуване нами гігантське зростання діелектричної проникності при освітленні видимим світлом (рис. 7). Адже освітлення таких речовин призводить до перерозподілу носіїв заряду по дискретних рівнях, поляризації окремих центрів і зміни густини станів [48]. Це в свою чергу, викликає зміну діелектричної проникності, тобто фотодіелектричний ефект (ФДЕ). У змінних електричних полях ФДЕ характеризується цілою низкою додаткових особливостей, оскільки існування складного спектра локалізованих станів зумовлює вклад в поляризаційні процеси різних енергетичних рівнів в залежності від частоти електричного поля і освітленості.

На закінчення звернемо увагу ще на один цікавий факт, який реалізується у MCM-41<R6G> і може мати колосальну практичну цінність. Мова йде про низьке (<1) значення тангенса кута електричних втрат при освітленні найнижкочастотнішої області (0,001–0,004 Гц). Приймаючи до уваги, що в цьому частотному інтервалі діелектрична проникність сягає колосальних значень  $1,1 \cdot 10^9 \div 5,5 \cdot 10^8$  (рис. 11), можемо очікувати успіху у створенні квантових фотоаккумуляторів новітньої альтернативи електрохімічним системам.

## Висновки

1. Після інкапсуляції барвників реальна складова комплексного питомого імпедансу ( $Re Z$ ) в найнижкочастотнішій області зменшуються більш як на два порядки. Інкапсуляція родаміна-6Ж (R6G) спричиняє сильніше зменшення цього параметра, ніж родаміна-С (RC), однак ріст

фоточутливості, викликаний інкапсуляцією, навпаки – більший у випадку родаміна-С.

2. Неординарним фактом є те, що при освітленні наногібриду MCM-41<RC> спостерігається немонотонна частотна дисперсія низько- та середньочастотних ділянок  $Re Z(\omega)$ , яка спряжена з появою індуктивного відгуку.
3. Вперше спостережуваний механізм гігантської від'ємної власне фотосмності, найімовірніше, пов'язаний з фотозбудженням електронів із зайнятих станів нижче рівня Фермі і формування таким чином пасткових центрів для інжекттованих електронів з часом релаксації більшим від півперіоду синусоїдального сигналу.
4. Діелектрична проникливість частотній області 1 кГц – 1 МГц після інкапсуляції R6G і RC дійсно сильно зростає, причому для R6G цей ріст суттєво перевищує ріст для RC. Освітлення викликає подальший ріст діелектричної проникності, причому сильніше для RC, і спричиняє появу аномальної частотної дисперсії  $\epsilon$ .
5. Видно, що відмінність в електронній будові гостьових контентів проявляється в структурі спектрів термостимульованої деполіризації. Так, на відміну від MCM-41<RC> в MCM-41<R6G> візуалізується спектральна смуга, що відповідає практично неперервному набору часів релаксації в температурному інтервалі 260–300 К.
6. У MCM-41<R6G> значення тангенса кута електричних втрат при освітленні у найнижкочастотнішій області (0,001–0,004 Гц) поєднується з колосальним значенням діелектричної проникності  $1,1 \cdot 10^9 \div 5,5 \cdot 10^8$ , що вказує на можливий успіх у створенні квантових фотоаккумуляторів.

**Біданюк Т.М.** – аспірант кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка»;

**Григорчак І.І.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка»;

**Іващишин Ф.О.** – кандидат технічних наук, науковий співробітник кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка».

**Матулка Д.В.** – кандидат технічних наук, асистент кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка».

**Бузуляк С.І.** – старший науковий співробітник відділу напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України;

**Яблонов Л.С.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

- [1] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.В. Патрушев, Физика твердого тела 55(12), 2439 (2013).
- [2] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова, С. Tien, W. Böhlmann, D. Michel, Физика твердого тела 51(6), 1172 (2009).
- [3] О.М. Жигалина, К.А. Воротилов, А.И. Кускова, А.С. Сигов, Физика твердого тела 51(7), 1400 (2009).
- [4] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Милинский, С. Tien, Физика твердого тела 52(7), 1347 (2010).
- [5] А.М. Данишевский, Т.Л. Макарова, А.А. Ситникова, Б.Д. Шанина, Физика твердого тела 53(5), 956 (2011).
- [6] Г.А. Бухтиярова, О.Н. Мартьянов, С.С. Якушкин, М.А. Шуваева, О.А. Баюков, Физика твердого тела 52(4), 771 (2010).
- [7] С.Н. Ивичева, Ю.Ф. Каргин, Е.А. Овченков, Ю.А. Кокшаров, Г.Ю. Юрков, Физика твердого тела 53(6), 1053 (2011).
- [8] С.В. Комогорцев, Т.Н. Патрушева, Д.А. Балаев, Е.А. Денисова, И.В. Пономаренко, Письма в ЖТТ 35(19), 6 (2009).
- [9] Г.Х. Панова, А.А. Никонов, А.А. Набережнов, А.В. Фокин, Физика твердого тела 51(11), 2098 (2009).
- [10] С.В. Барышников, С. Tien, Е.В. Чарная, М.К. Lee, D. Michel, W. Böhlmann, Н.П. Андриянова, Физика твердого тела 50(7), 1290 (2008).
- [11] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Милинский, М.И. Самойлович, D. Michel, С. Tien, Физика твердого тела 53(6), 1146 (2011).
- [12] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, D. Michel, Физика твердого тела 54(3), 594 (2012).
- [13] A. Chen, A. Chernow, Phys. Rev. 154, 493 (1967).
- [14] V.V. Deshpande, M.D. Karkhanavala, U.R.K. Rao, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 6, 613 (1974).
- [15] С. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, D. Michel, W. Böhlmann, J. Phys.: Cond. Matter. 20, 215205 (2008).
- [16] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, and B.D. Qu, Physical Review B. 50(1.2), 698 (1994).
- [17] C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong, Physical Review B.62(1.17), 11423 (2000).
- [18] E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, С. Tien, M.K. Lee, Ferroelectrics 350(1.1), 75 (2007).
- [19] С.Т. Peter, American Chemical Society 26, 2879 (2004).
- [20] К.П. Розуван, С.Г. Розуван, И.А. Шайкевич, Весник КНУ им.Т.Шевченка 1, 359 (2012).
- [21] Ю.П.Войнов, П.Ф.Габитова, В.С.Горкелик, П.П.Свербиль, Физика твердого тела 51(7), 1333 (2009).
- [22] M. Pollak, T.H. Geballe, Phys. Rev. 122, 1742 (1961).
- [23] Н.М. Олехнович, И.И. Мороз, А.В. Пушкарев [та ін.], Физика тверд. тела 50(3), 472 (2008).
- [24] І.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин, О.І. Григорчак, Д.В. Матулка, ФІП 8(4), 284 (2010).
- [25] J. Bisquert, H. Randriamahazaka, G. Garcia-Belmonte, Electrochimica Acta. 51, 627 (2005).
- [26] А.П. Болтаев, Т.М. Бурбаев, В.А. Курбашов, М.М. Рзаев, Н.А. Пенин, Н.Н. Сибельдин, Известия АН РФ. Серия физическая 63(2), 312 (1999).
- [27] Н.А. Пенин, Физика и техника полупроводников 30(4), 630 (1996).
- [28] А.П. Болтаев, Т.М. Бурбаев, Г.А. Калужная, В.А. Курбашов, Н.А. Пенин, Микроэлектроника 24(4), 291 (1995).
- [29] Н.А. Поклонский, С.В. Шаповский, Н.И. Горбачук, С.Б. Ластовский, Физика и техника полупроводников 40(7), 824 (2006).
- [30] I. Mora-Sero, J. Bisquert, Nano Letters 6(4), 640 (2006).
- [31] Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application. Ed. Barsoukov E. and Macdonald J.R. (Wiley interscience, Canada, 2005).
- [32] S. Luryi, Appl. Phys. Lett. 52(6), 501 (1988).
- [33] Г. Сесслер, Электреты (Мир, Москва, 1983).
- [34] В.М. Фридкин, Сегнетоэлектрики полупроводники (Наука, Москва, 1976).
- [35] В.М. Фридкин, Фотосегнетоэлектрики (Наука, Москва, 1979).
- [36] П.Г. Каширининов, В.П. Карпенко, О.А. Матвеев, ФТП 5(1), 62 (1971).
- [37] З.И. Мирзаева, Г.А. Набиев, К.М. Эргашов, ФІП 6(1-2), 65 (2008).
- [38] Mustafa Okutana, Engin Basarana, Halil I. Bakanb [et. Al.], Physica B. 364, 300 (2005).
- [39] П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю. Шостак, Ю. Сидоренко, А. Родзик, Физика и техника полупроводников 34(10), 1174 (2000).
- [40] Б.М. Гареев, Физика диэлектрических материалов (Энергия, Москва, 1973).
- [41] А.К. Jonscher, Nature 267, 673 (1977).
- [42] Н. Мотт, Э. Девис, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).
- [43] Э.Л. Нагаїв, УФН 162(9), 49 (1992).

- [44] А.П. Болтаев, Ф.А. Пудонин, ЖЭТФ 134(3(9)), 587 (2008).  
 [45] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, Физика твердого тела 54(2), 340 (2012).  
 [46] Р.А. Кастор, Н.И. Онисимова, В.А. Бордовский, Г.И. Грабко, ФТТ 53(3), 430 (2011).  
 [47] В.Г. Гавриляченко, Ю.В. Кабиров, Е.М. Панченко, Е.И. Ситало, Т.В. Гавриляченко, Е.В. Милов, Н.В. Лянгузов, ФТТ 55(8), 1540 (2013).  
 [48] Н.И. Анисимова, В.А. Бордовский, В.И. Грабко, Р.А. Кастор, Письма в ЖТФ 39(2), 1 (2013).

УДК 620.178.152:669-1

ISSN 1729-4428

Т.М. Bishchanyuk<sup>1</sup>, І.І. Grygorchak<sup>1</sup>, Ф.О. Ivashchyshyn<sup>1</sup>, Д.В. Matulka<sup>1</sup>,  
S.I. Budzulyak<sup>2</sup>, L.S. Yablon<sup>3</sup>

## Impedance Response and Photodielectric Properties of Nanoporous Silica Matrices with Encapsulated Rhodamine-C and Rhodamine-6G

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, 12, st. S.Bandery, Lviv, 79013, Ukraine, e-mail: Ivangr@rambler.ru  
<sup>2</sup>ASU T.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, 41, pr. Nauki, Kyiv-28, 03028, Ukraine  
<sup>3</sup>Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The results of research of performance of porous silica matrix MCM-41 with encapsulated into its pores dye rhodamine C or rhodamine 6G were presented. The character of changes in the frequency dispersion of the impedance, loss tangent and dielectric constant of the sample at heating and lighting were established. According to the thermally stimulated depolarisation differences in the modification of the impurity spectrum caused by different types of guest content were analyzed. The conditions under which synthesized nanohybrids may be of interest as a quantum battery of electric energy were found.

**Keywords:** MCM-41, rhodamine C, rhodamine-6G, host-guest system, impedance, Nyquist diagrams, dielectric constant, loss tangent, thermally stimulated depolarization.

М.В. Карпець,<sup>1</sup> О.М. Мисливченко,<sup>2</sup> О.С. Макаренко,<sup>2</sup>  
М.О. Крапівка,<sup>1</sup> В.Ф. Горбань<sup>1</sup>

## Мікроструктура і фізико-механічні властивості високоентропійного сплаву AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub>

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ-142, 03680, вул. Кржижановського 3, Україна  
<sup>2</sup>Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ, 03056, пр-т Перемоги 37, e-mail: zvuzagina-47@yandex.ru

Представлено результати дослідження високоентропійних сплавів системи AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub> (де x - атомне співвідношення компонентів), виготовлених методом вакуумно-дугової плавки. Досліджено вплив додавання Fe на фазовий склад, мікроструктуру та фізико-механічні властивості. Встановлено, що всі досліджені сплави являються двофазними, з ГЦК і ОЦК твердими розчинами. Мікроструктури всіх сплавів мають характерні литі дендритні структури. Область дендритів в основному збагачена більш тугоплавкими елементами Cr, Co та Fe, а міждендритна область збагачена Cu. Твердість сплаву тим вища, чим більша об'ємна частка ОЦК фази.

**Ключові слова:** високоентропійний сплав, структура, енергодисперсійний аналіз, ентальпія змішування, механічні властивості.

Стаття поступила до редакції 09.10.2013; прийнята до друку 15.06.2014.

## Вступ

Протягом двох останніх десятиліть був запропонований і розроблений принципово новий клас сплавів, які володіють низькою вільною енергією, та високою ентропією [1]. У порівнянні з традиційними металевими сплавами, що містять в основі 1 або 2 основні елементи, високоентропійні сплави (ВЕС), зазвичай містять 5-13 елементів в еквімолярних або майже еквімолярних пропорціях (тобто концентрація кожного знаходиться в межах від 5 до 35 атомарних відсотків) [2]. З точки зору класичної металургійної теорії, велика кількість легуючих елементів в розплаві, призводить до утворення при затвердінні, інтерметалідних з'єднань і інших складних впорядкованих фаз, що значно погіршує пластичні властивості сплаву та його оброблюваність. Незважаючи на це, ВЕСи, в наслідок високої конфігураційної ентропії змішання, складаються з простих твердих розчинів (ОЦК, ГЦК, або їх суміші). ВЕСи володіють сприятливим поєднанням міцності [3], пластичності [4], зносостійкості, стійкістю до знеміщення [5] і корозії, що робить їх привабливими для промислового застосування (ріжучий інструмент, штампи, фільери, форми для литва, корозійно- та зносостійкі покриття). Також останнім часом з'являються статті, в яких пропонують використовувати ВЕС для

адсорбції і десорбції водню [6] та в якості матеріалу для дифузійних бар'єрних шарів [7].

Попередні дослідження показали, що на формування фаз в ВЕСах значно впливають різниця в атомних розмірах компонентів сплаву, ентропія змішування, попарна ентальпія змішування, різниця електронегативностей, та концентрація валентних електронів [8]. На сьогоднішній день існує багато статей в яких вивчається вплив елементів з малою (Al, Ti) або великою (Cu, Ni, Ag) кількістю валентних електронів на певні системи ВЕС. Проте, необхідно відмітити, що в літературі не було знайдено жодних публікацій про вплив елементів з середньою (Fe, Mn, Re) електронною концентрацією на структуру і механічні властивості ВЕСів. Таким чином, в даному дослідженні було розглянуто вплив Fe (як найбільш часто вживаного елемента) на зміну мікроструктури і механічних властивостей.

## 1. Методика експерименту

Сплав системи AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub> (x = 0; 0.5; 1; 2) виготовляли в вакуумно-дуговій печі МІФІ-9 переплавом шихти масою 50 гр., чистота компонентів якої складала > 99%. Плавлення відбувалося вольфрамовим невитратним електродом, на мідній водоохолоджувальній подині з

Таблиця 1

Концентрація валентних електронів, механічні характеристики, фазовий склад та періоди ОЦК і ГЦК ґраток (а) ВЕС системи AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub>

Марка ВЕС	К-кість ел./ат.	Механічні властивості			ОЦК		ГЦК	
		Твердість, ГПа	E <sub>експ</sub> , ГПа	E <sub>розр</sub> , ГПа	К-кість, %ваг	Парам., нм	К-кість, %ваг	Парам., нм
AlCrCoNiCu	7.8	5.7	111	219	66	0,2890	34	0,3638
AlCrFe <sub>0,5</sub> CoNiCu	7.817	5.6	121	218	61	0,2885	39	0,3637
AlCrFeCoNiCu	7.83	6.0	129	217	72.5	0,2878	27.5	0,3627
AlCrFe <sub>2</sub> CoNiCu	7.858	4.9	131	216	13.5	0,2877	86.5	0,3612

використанням титанового геттеру. Плавлення та охолодження проводили в атмосфері чистого аргону, щоб запобігти окисленню і випаровуванню елементів з низькою температурою плавлення. Злитки переплавлялися 6-7 разів для гомогенізації складу, розплав охолоджувався зі швидкістю 80-100 К/с. Загальний хімічний склад перевірявся з двох сторін злитку за допомогою енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізатору «EXPERT 3L». На етапі аналізу структури зразків був зроблений рентгеноструктурний аналіз на дифрактометрі Ultima IV японської фірми Rigaku. Дифрактограми знімалися методом покровкового сканування в інтервалі кутів 2θ 28-88°. Крок сканування складав 0,05°, час експозиції в точці 3 секунди. Обробку результатів виконували за допомогою програми для повнопрофільного аналізу рентгеновських спектрів від суміші полікристалічних складових PowderCell 2.4. Відполіровані зразки були досліджені за допомогою растрового електронного мікроскопу PEM-1061 виробництва VAT „Selmi” (м. Суми), який оснащений системою енергодисперсійного аналізу (EDS), що дало змогу спостерігати структуру та провести локальний хімічний аналіз складу (з локальністю до 1 мкм). Дослідження механічних характеристик матеріалу проводили методом мікроіндентування на установці «Мікрон-гамма» [9] при навантаженні до F = 0,3 Н алмазною пірамідкою Берковича з кутом заточки 65°, навантаження і розвантаження виконувалося автоматично протягом 30 с. Одночасно проводився запис діаграми навантаження витримки і розвантаження в координатах F-h. Даний прилад автоматично вираховує такі характеристики матеріалу як твердість (H) і контактний модуль пружності (модуль Юнга) (E<sub>c</sub>) у відповідності до міжнародного стандарту ISO 14577-1:2002(E).

## II. Експериментальні результати та їх обговорення

На даний час найнадійнішим критерієм для передбачення типу твердого розчину в ВЕС з відомими складовими елементами є концентрація валентних (s+d) електронів сплаву [10], яка визначає

середню кількість електронів на атом, розміщених в валентній зоні:  $E/A = \sum_{i=1}^n c_i \cdot (E/A)_i$ , де (E/A),

кількість валентних електронів атома i. При E/A < 7.2 ел./ат. формується стабільний ОЦК твердий розчин, якщо 7.2 < E/A < 8.2 ел./ат., то утворюється суміш ОЦК+ГЦК, при E/A > 8.2 ел./ат. - ГЦК твердий розчин.

Для кожного сплаву з системи AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub>, середня кількість електронів на атом E/A ≈ 7,8 ел./ат. (табл. 1). Це свідчить про те, що кожен сплав має складатися з суміші ГЦК + ОЦК фазових складових, причому співвідношення фаз, а також мікроструктури та механічних властивостей, не повинні суттєво відрізнятися. Рентгеноструктурний аналіз частково підтверджує цю думку. Дійсно, жоден з досліджуваних сплавів не містить більше ніж двох фаз (рис. 1), фазовий склад кожного з них - ГЦК + впорядкована ОЦК складові, крім сплаву AlCrCoNiCuFe<sub>2</sub>, де впорядкування в ОЦК фазі вже не спостерігається (про що свідчить відсутність піку на дифракційному куті 31°). Але кількісне співвідношення фаз в сплавах AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub> при різних x суттєво відрізняється. Залежність між вмістом заліза в сплавах системи AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub> і кількісним співвідношенням фаз твердих розчинів приведено (таб. 1). При x = 1 кількість ОЦК фази максимальна - 72,5 ваг. %, коли x = 2 в сплаві реєструється мінімум ОЦК фази - 13,5 ваг. %, при x = 0 і x = 0,5 кількість ОЦК фази дорівнює 66 і 61 ваг. % відповідно.

На рисунку 1 приведені дифрактограми від злитків зі сторони контакту сплаву з подиною. Однією з причин яка викликає таку різницю в співвідношенні фаз може бути нерівномірний розподіл в перерізі злитку елементів сплаву. Подібне явище спостерігалось в дослідженні яке описано в роботі [11]. Для перевірки цієї гіпотези був проведений загальний хімічний аналіз кожного злитку зі сторони контакту сплаву з подиною і на протилежній їй стороні. Хімічний склад протилежних поверхонь злитків співпадає між собою і відповідає заявленому.

Це свідчить про хімічну однорідність по перерізу досліджених сплавів.

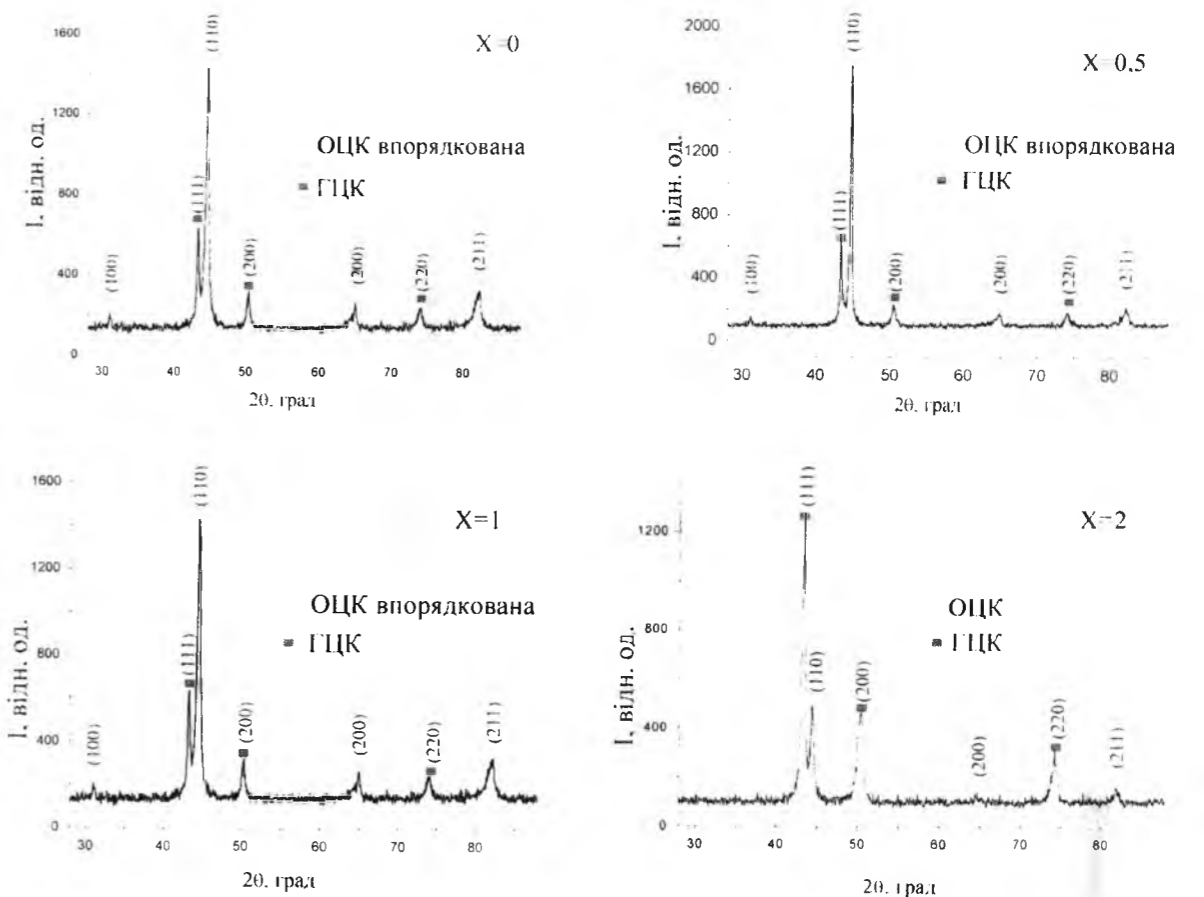


Рис. 1. Рентгеноструктурний аналіз сплавів системи AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub> з різним вмістом заліза (де x-атомарне співвідношення компонентів).

На рис. 2 показано литі мікроструктури сплавів AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub> з різним вмістом заліза. Сплави мають типові дендритні структури, в яких дендрити позначені як DR (темна фаза), а міждендритна зона II (світла фаза). Морфологія і розміри дендритів і міждендритної області в цій системі сплавів, як видно з рис. 2, різноманітні, що може мати великий вплив на фазовий склад та механічні властивості. В табл. 2 представлено хімічний склад дендритів та міждендритної області, проаналізованих за допомогою EDS аналізу. В цій системі сплаву спостерігаються сегрегації міді в міждендритній області. За даними EDS аналізу було обраховано концентрацію валентних електронів на атом для дендриту та міждендритної області кожного сплаву (табл. 2). З цього можна зробити висновок, що міждендритна область має ГЦК структуру, а дендрити ОЦК. Дане явище може бути пояснено за допомогою попарної ентальпії змішування міді із кожним з елементів Al, Cr, Co, Ni, Fe яка становить відповідно -1, +12, +6, -4, +13 кДж/моль. Останнє призводить до того, що мідь відтісняється з області дендриту і утворює міждендритну область. В результаті ми отримуємо дендрит, збагачений Cr, Co, Fe і збіднений Cu і міждендритну область, яка майже на половину складається з міді і збіднена рештою елементів.

Значення твердості сплавів представлені в таблиці 1. AlCrCoNiCuFe<sub>2</sub> має твердість 4,9 ГПа, що

значно нижче порівняно з іншими сплавами. Оскільки AlCrCoNiCuFe<sub>2</sub> складається на 86,5% з ГЦК фази в той час як інші сплави містять більше ОЦК фази, наприклад AlCrCoNiCuFe - 72,5% ОЦК, це означає, що ОЦК фаза має вищу твердість, ніж ГЦК фаза. Значення твердості добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу - чим більша кількість ОЦК фази в сплаві, тим вища твердість зразка. Причину вищої твердості ОЦК фази в порівнянні з ГЦК фазою можна пояснити тим, що деформація відбувається шляхом ковзання по певним кристалографічним площинам. Ці площини характеризуються тим, що вони найбільш щільно упаковані атомами і, в свою чергу, чим вища щільність упаковки площини, тим менше зусиль потрібно для ковзання в ній. Для ОЦК ґратки такою площиною є {110} і вона чинить більший опір ковзанню атомів внаслідок меншої щільності і більшої несиметричності, ніж площина ковзання ГЦК ґратки {111}. Приведені в табл. 1 значення теоретичного та експериментального модуля пружності (E<sub>експ</sub> і E<sub>розр</sub>) не співпадають між собою, тобто дана характеристика сплаву не підчиняється правилу суміші (закону Vegarda).



**Висновки**

В роботі досліджено вплив Fe на мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості сплаву системи AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub>. Різні морфології структур сплавів говорять про те, що додавання Fe чинить значний вплив на характер кристалізації та зміну

мікроструктури ВЕС AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub>, і дане питання потребує більш детального дослідження з використанням диференціального термічного аналізу. Так, додавши 0,5 моль Fe до вихідного сплаву AlCrCoNiCu, ми спостерігаємо зменшення кількості ОЦК на 5%, при 1 молі Fe сплав має максимальну кількість ОЦК 72,5 %, при 2 молях Fe

основною фазою вже є ГЦК твердий розчин.

Мікроструктури сплавів мають дендритну будову. Підвищений вміст елементів, що мають між собою негативну ентальпію змішування (Cr, Co, Fe) в тілі дендритів і високий вміст міді в міждендритній області (елемента який має позитивну попарну ентальпію змішування з іншими елементами крім Al) є свідченням того, що при кристалізації даного сплаву в першу чергу кристалізується ОЦК фаза (дендрити). Решта розчину поступово насичується міддю, її підвищений вміст ми спостерігаємо в ГЦК міждендритній області, яка кристалізується при наступному пониженні температури

Утворення ОЦК фази призводить до значного збільшення твердості. Зміцнення пояснюється за рахунок збільшення опору ковзання атомів в кристалографічних площинах.

**Карпец М.В.** – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.  
**Мисливченко О.М.** – аспірант кафедри металознавства та термічної обробки НТУУ «КПІ».  
**Макаренко О.С.** – аспірант кафедри металознавства та термічної обробки НТУУ «КПІ».  
**Крапівка М.О.** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.  
**Горбань В.Ф.** – доктор технічних наук, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

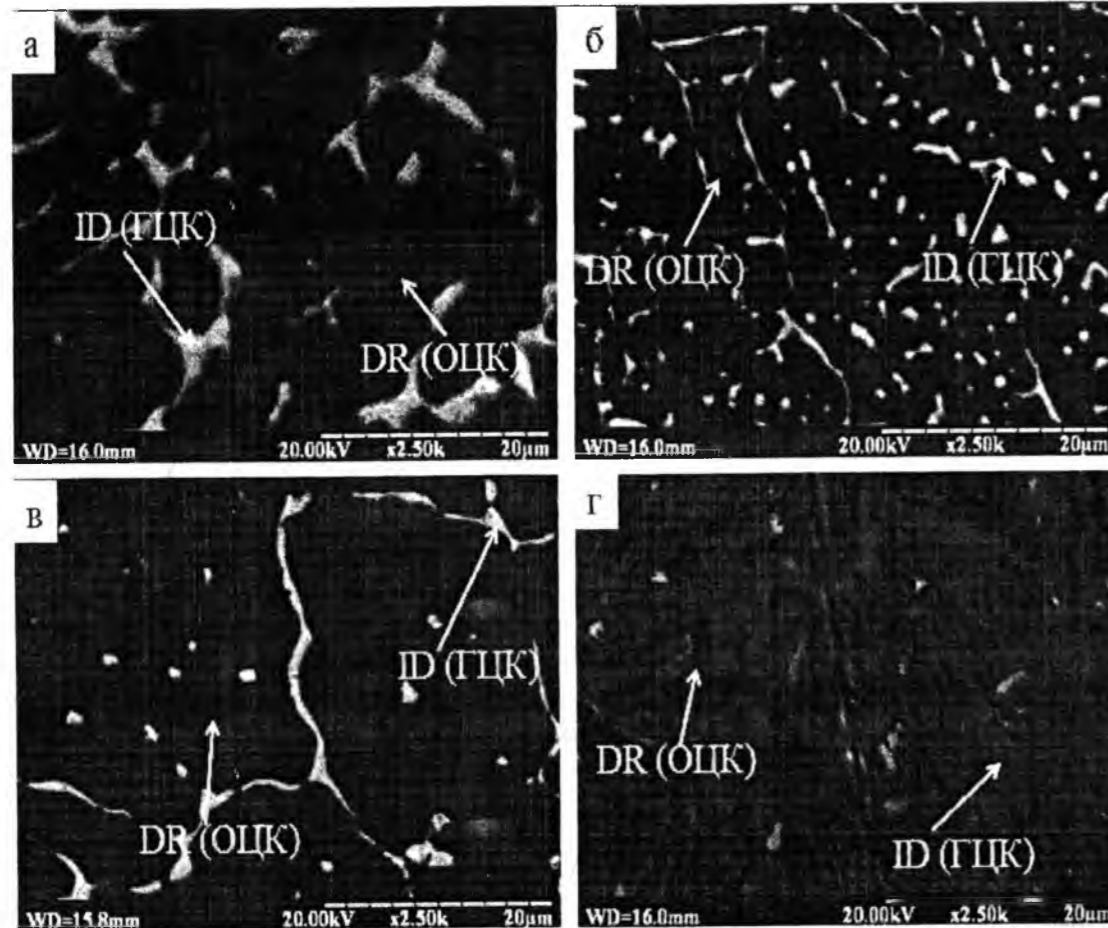


Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення системи ВЕС AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub> в литому стані: а) Fe = 0, б) Fe = 0,5, в) Fe = 1, г) Fe = 2.

Таблиця 2

Хімічний склад (% атом.) системи литих ВЕС AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub>

Сплав		Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	ел./ат
AlCrCoNiCu	Номінальний склад	20	20	20	20	0	20	7,8
	Дендрит, DR	22	20	25	11	0	22	7,2
	Міждендритна область, ID	13	8	6	58	0	15	9,35
AlCrCoFe <sub>0,5</sub> NiCu	Номінальний склад	18,2	18,2	18,2	18,2	9	18,2	7,81
	Дендрит, DR	24	16	16	14	9	21	6,76
	Міждендритна область, ID	17	18	15	27	5	18	7,8
AlCrCoFeNiCu	Номінальний склад	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	7,83
	Дендрит, DR	15	20	25	7	21	12	5,72
	Міждендритна область, ID	14	9	7	50	8	12	8,35
AlCrCoFe <sub>2</sub> NiCu	Номінальний склад	14,3	14,3	14,3	14,3	28,6	14,3	7,86
	Дендрит, DR	10	23	20	9	28	10	5,56
	Міждендритна область, ID	18	5	5	40	7	25	8,19

[1] S. Ranganathan: Current Science (85), 1404 (2003).  
 [2] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau and S. Y. Chang: Adv. Eng. Mater. (6), 299 (2004).  
 [3] S. Firstov, V. Gorban', N. Krapivka, E. Pechkovskiy, M. Karpets. Sovremennyye problemy fizicheskogo materialovedeniya, (20), 48 (2011).  
 [4] V. Gorban', V. Nazarenko, N. Danilenko, M. Karpets, N. Krapivka, S. Firstov, E. Makarenko. Deformatsiya i razrusheniye materialov, (9), 5 (2013).  
 [5] S. Firstov, V. Gorban', N. Krapivka, E. Pechkovskiy, Kompozity i Nanomaterialy, (2), 5 (2011).  
 [6] Y.F. Kao, S.K. Chen, J.H. Sheu, J.T. Lin, W.E. Lin, J.W. Yeh, S.J. Lin, T.H. Liou, C.W. Wang, Int. J. Hydrogen Energy (35), 9046 (2010).  
 [7] S.Y. Chang, D.S. Chen, Appl. Phys. Lett. (94), 231 (2009).  
 [8] S. Firstov, V. Gorban', N. Krapivka, E. Pechkovskiy, Vestnik TGU, 18 (4), 1938 (2013).  
 [9] S. Ignatovich, I. Zakiyev, Universal'nyy mikro / nano - indentometr «Mikron - gamma» (Zavodskaya laboratoriya), 77(1), 61 (2011).  
 [10] U.S. Hsu, U.D. Hung, J.W. Yeh, S.K. Chen, Y.S. Huang, C.C. Yang, Mater. Sci. Eng. A (460-461), 403 (2007).

M.V. Karpets<sup>1</sup>, O.M. Myslyvchenko<sup>2</sup>, O.S. Makarenko<sup>2</sup>, M.O. Krapivka<sup>1</sup>, V.F. Gorban'<sup>1</sup>

**Microstructure and Properties of AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub> (x = 0 – 2.0) High-Entropy Alloys**

<sup>1</sup>Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS Ukraine, Krzhizhanovskiy 3 Str., Kyiv-142, 03680, Ukraine.  
<sup>2</sup>National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute", avenue Peremogu-37, Kyiv, 03056, Ukraine., e-mail: zvyagina-47@yandex.ru

AlCrCoNiCuFe<sub>x</sub> (x values in molar ratio, x = 0; 0.5; 1.0; 2) high-entropy alloys were prepared using a vacuum arc melting method. The effects of Fe addition on microstructure and mechanical properties were investigated. The alloys exhibit quite simple FCC and BCC solid solution phases. Copper tends to segregate at the interdendrite region and forms a Cu-rich FCC phase. The formation of BCC phases significantly increases the hardness level of the alloy system.

**Keywords:** High-entropy alloys, X-ray diffraction, Microstructure, Solid solution, Properties, Alloying elements.

УДК 621.316.53.044.67.1.

ISSN 1729-4428

О.С. Завойко

## Система використання високовольтних частотно-імпульсних полів для отримання зносостійких покриттів

Чернівецьке відділення Національний Технічний Університет "Харківський Політехнічний Інститут".  
м. Чернівці. Головна. 204.

В даній статті розроблено і використано нову модель фізико-технічної обробки матеріалів технологічної оснастки методом високочастотного плазмового осадження карбідо- і нітридовмісткими з'єднаннями важко плавких металів IV - VI групи. Дослідження були направлені на розробку технології нанесення покриттів для інструментальної оснастки із допустимо робочими температурами 300-600°K. Описано технологію та методику досліджень на типових установках в межах механічних, рентгенографічних і фазових аналізів із приведеними рекомендаціями і висновками.

Стаття поступила до редакції 02.02.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

Підвищення продуктивності, якості і терміну використання інструменту, деталей машин і технологічної оснастки, а також пов'язана з цими факторами економія дефіцитних матеріалів, стає важливішою задачею для багатьох галузей промисловості. Одним з найважливіших шляхів підвищення економії і найдосконаліших системних рішень в цьому напрямі є розробка і впровадження у виробництво досягнень нових ефективних методів нанесення зносостійких покриттів.

Відомі основні причини стримуючі знос штампів, інструменту - це зменшення тертя в контакт з деталлю, зменшення нахилу до окислення, підвищення твердості поверхні інструменту і зменшення теплових навантажень на них [1]. Із врахуванням фізико-технічних характеристик матеріалів, що покриваються, найбільш

перспективними покриттями є карбідо- і нітридовмісткі з'єднання важкоплавких металів (TiN, TiC, WC, Mo<sub>2</sub>C), окислів (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а також їх сумішей (TiN+TiC, TiN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC+Mo<sub>2</sub>C і т.д.). Основні характеристики цих матеріалів наводяться в таблиці 1, 2.

Оптимальна товщина покриттів, отриманих методом високочастотної іонізації карбонілів тугоплавких металів в електростатичному полі в вакуумі, складає 5-20 мкм для інструментів із твердих сплавів, які працюють у важких умовах різання. Зменшення товщини покриття (< 2 мкм) в цих умовах призводить до швидкого стирання покриття, а шари - 8 мкм легко відслоюються і розтріскуються. При зменшенні зусиль в контакт доцільно зменшувати і товщину покриття. Зазначимо, що Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO і деякі інші окисли володіють відмінними антифрикційними властивостями, особливо при високих температурах

Таблиця 1

Матеріал	Температура плавлення, К	Мікротвердість, мПа·м <sup>2</sup>	Коефіцієнт	
			термічного розширення, 10 <sup>-7</sup> 1/К	теплопровідності, Вт/(м·К)
Mo <sub>2</sub> C	2960	147	4,9	0,47
WC	3140	175	-	-
TiN	3220	215	6,2	1,3
TiC	3410	295	5,15	2,45
TiO <sub>2</sub>	2100	45	6,0	0,22
ZrO <sub>2</sub>	2770	66	6,50	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2320	107	5,2	0,018

Таблиця 2

№ CO	Склад елементів, мас. %											
	Mn	Si	Ni	Cr	C	S	P	Mo	V	Cu	Co	W
Середньолеговані												
405	1,28	1,38	0,12	0,21	0,058	0,06	0,017	0,017	0,32	0,015	-	-
406	0,53	0,38	1,69	2,12	0,19	0,049	0,014	1,03	0,02	0,32	-	-
407	0,13	0,69	0,61	3,0	0,5	0,012	0,033	0,82	0,23	0,43	-	-
408	0,64	0,24	4,58	0,09	0,28	0,03	0,043	0,14	0,063	0,13	-	-
409	0,48	1,07	3,14	1,22	0,11	0,015	0,025	0,77	0,028	0,23	-	-
410	0,43	1,00	2,04	1,72	0,39	0,053	0,066	0,41	0,46	0,47	-	-
Хромисті												
69	0,41	0,36	0,37	12,4	0,29	0,022	0,022	-	-	-	-	-
70	0,38	0,35	0,4	16,35	0,18	0,024	0,024	-	-	-	-	-
71	0,43	0,31	0,56	24,0	од	0,024	0,016	-	-	-	-	-
Швидкоріжучі												
481	0,29	0,14	-	3,56	0,69	0,027	0,021	0,22	0,52	-	0,21	14,2
482	0,28	0,13	-	4,09	0,7	0,025	0,021	0,27	0,98	-	0,24	18,1
483	0,29	0,11	-	3,21	0,67	0,025	0,019	0,17	0,54	-	1,94	10,8
484	0,21	0,2	-	5,17	0,85	0,024	0,03	1,07	0,94	-	104	22,4
485	0,12	0,14	-	4,53	0,74	0,049	0,021	0,23	1,91	-	1,91	6,48

[2]. Покриття із таких матеріалів утворюють на поверхні тверді зміцнюючі плівки.

Високі вимоги, що ставляться до якості зносостійкого покриття (твердість, висока адгезія до підкладки, щільність, рівномірність по товщині - пористість 1 %, однорідність структури), визначають і методи їх отримання. Для створення оптимального варіанту зносостійкого і стійкого покриття необхідно забезпечити потрібні експлуатаційні властивості при мінімальних розмірних відхиленнях, простоту і надійність їх як з точки зору результатів, так і з точки зору роботи обладнання: економічність, номенклатуру і об'єм оброблюваного інструменту, термін використання.

### 1. Матеріали і методи досліджень

Найбільш перспективним на сучасному етапі є метод іонно-плазмового нанесення покриттів у вакуумі з високочастотним імпульсним полем, що забезпечує найбільшу стійкість інструменту за рахунок високої якості отримуваних шарів.[7].

Однак, перевага даних методів пов'язана з високими енергіями осаджених частинок, які виправдовуються в першу чергу при обробці високотемпературних матеріалів. Для обробки інструментів з низькими температурами відпуску (< 500 К) їх використання обмежено, так як в процесі нанесення покриття внаслідок дії високоенергетичних потоків заряджених частинок виникають неприпустимо високі температури.[5].

Стримуючими факторами широкого використання в промисловості установок типу "Булат-Г", "Пуск", "ННВ-6,6", "Эшп-12", "НЭТИ", "ВУ-1Б" та інших, заснованих на методах іонно-плазмового осадження покриттів, є складність в обслуговуванні обладнання, недостатня

сприйнятливості отримуваних результатів.[7].

У зв'язку з викладеним було вирішено доробити конструктив установки, методику і технологію нанесення зносостійких покриттів на інструментальну оснастку з допустимими робочими температурами 300 : 600 К, що забезпечує стабільність отримання результатів і простоту управління процесом. За основу був прийнятий процес нанесення покриттів в газодинамічній високочастотній плазмі розряду низького тиску. Опис установки та порядок роботи викладено в праці [7, 3].

Перед напиленням шару, після знегаження об'єму інструмент піддавався плазмовій обробці протягом 5 ± 10 хв, внаслідок чого з поверхні видалялись органічні і неорганічні забруднення, мілкі частинки, сортовані домішки. Після очистки наносилось зносостійке покриття Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в такому режимі: потужність розряду 2,5 кВт, витрати аргону 8·10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>/с, швидкість нанесення 4·10<sup>-3</sup> мкм/с, температура інструменту 470 К, товщина покриття 15 мкм, швидкість руху платформи 1,6 об/с, повний час процесу 40 хв.

Отримані плівки, не зважаючи на низький клас чистоти поверхні, відсутність тривалої підготовки поверхні і низьку температуру конденсації, мали гладку блискучу поверхню інструменту, а по структурі не відрізнялись від плівок, що наносились на поліровану поверхню металу.

Мікротвердість контролювалась на приладі ПМТ-3 з навантаженням 100 ± 150 гс. Встановлено, що мікротвердість системи покриття-інструментальний матеріал для сталей Р6М5, Р18, 9ХС, ХВГ збільшується на 25 %, а для високотемпературних сплавів типу ВК - зміна твердості не значна. Подібний результат закономірний, якщо врахувати низькі температури конденсації, застосування високочастотного

Таблиця 3

Зведені дані дослідження стійкості інструменту

Інструмент	Матеріал	Діаметр	Максимально допустима T, К	Середнє значення зростання стійкості
Свердла	P6M5	16	830	3,0
		12	830	3,0
		8	830	2,5
Різці токарні	P18	прохідні	830	3,5
		підрізний	830	3,0
		відрізний	830	4,0
Мігчики	P6M5 12	16	830	3,5
		12	830	3,0
		10	830	2,5
Протяжки	9XC	8	450	3,0
	XBI	-	430	3,5
	9XC	-	450	3,0
Зенкери	P6M5 8	8	830	3,5
		12	830	2,5

генератора потужністю 300 Вт, і частотою 45 МГц.[7].

Зазначимо, що подача від'ємного зміщення на інструмент (до -200 В і більше) приводить до ущільнення плівки і підвищення твердості покриття, але це викликає значний перегрів інструменту, що не можливо для низькотемпературних матеріалів, середньолегованих та хромистих,[4].

В таблиці 3 наведені результати досліджень різних інструментів, а зростання стійкості оцінювалось середньостатично для трьох партій кожного з інструментів (25 - 30 штук).

В даній роботі досліджувалось осадження з плазмового потоку методом генерування вакуумною електричною дугою. Прикладений прискорюючий високочастотний потенціал дозволяє створити умови, що забезпечують високу адгезійну міцність покриття і суттєво впливає на умови проходження плазмохімічних реакцій на поверхні деталі. Так зростання прискорюючого потенціалу при випаровуванні однокомпонентного катоду в середовищі реакційного газу викликає зростання у покритті фази матеріалу катоду реакційного газу, і як правило супроводжує ріст мікротвердості конденсату [4]. У випадку випаровування сплавів, можливе протікання реакцій як між компонентами сплавів, так і між ними й реакційним газом, що визначає газовий склад і фізико-механічні властивості покриттів.

## II. Аналіз результатів досліджень, рекомендації

Приведені наслідки досліджень залежностей фазового складу і мікротвердості покриттів типу Ti-Si-N від прискорюючого потенціалу  $U_n$ , відхилення деталі від осі випаровувача (кут  $\alpha$ ) і температури поверхні деталі оцінюють ступінь впливу деталі від випаровувача (до  $\alpha = 18^\circ$ ) і прискорюючого високочастотного потенціалу на мікротвердість покриття.

Сплав Ti-Si, що вміщав 70 ваг.% Si випаровувався

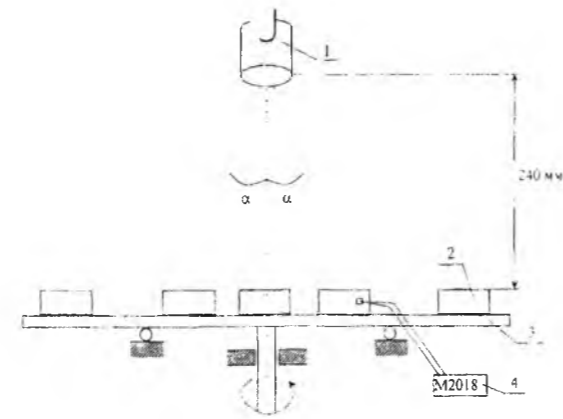


Рис. 1. Схема розташування зразка в камері. 1 - катод, 2 - зразки, 3 - стіл обертальний, 4 - вольтметр.

в середовищі азоту ( $P = 8 \cdot 10^{-3}$  Па). Твердосплавні зразки 2 розташовувалися в площині перпендикулярній вісі випаровувача і знаходилися на віддалі  $l = 240$  мм від випарованої поверхні катоду 1, (рис. 1). Температура підкладки вимірювалася за допомогою вольтамперметра М20185 показники якого порівнювали з вольтметром ПП-63. Мікротвердість  $H$ , отриманих покриттів, вимірювали за допомогою твердоміру ПМТ-3 при навантаженні 200 гс.

Якісний рентгенофазовий аналіз проводився з використанням установки ДРОН-3.0 в SiKa-випромінюванні з графітовим монохроматором. Даний аналіз отриманих покриттів показав, що зростання прискорюючого потенціалу і частоти веде до зміщення фазового складу покриття в сторону утворення нітридів і нижчих силіцидів титану (таблиця 4). Це повинно супроводжуватись змінами механічних властивостей покриттів, що підтверджується результатами наведеними на рис.2. Як показав рентгенофазовий аналіз покриттів, отриманих при від'ємному прискорюючому потенціалі -350 і -450 В, відхилення деталі від осі

Таблиця 4

Фазовий склад покриття в залежності прискорюючого потенціалу ( $\alpha = 0^\circ$ ). Відповідно присутні і відсутні фази "+" і "-".

$U_n$ , В	Si	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	TiSi <sub>2</sub>	Ti	Ti <sub>2</sub> N	TiN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
-30	+	+	-	+	+	+	-	-
-90	+	+	+	+	+	+	-	-
-150	+	+	-	+	-	+	-	-
-250	-	+	-	+	-	-	-	-
-350	+	+	+	-	+	+	-	+
-450	+	+	-	-	-	-	+	-

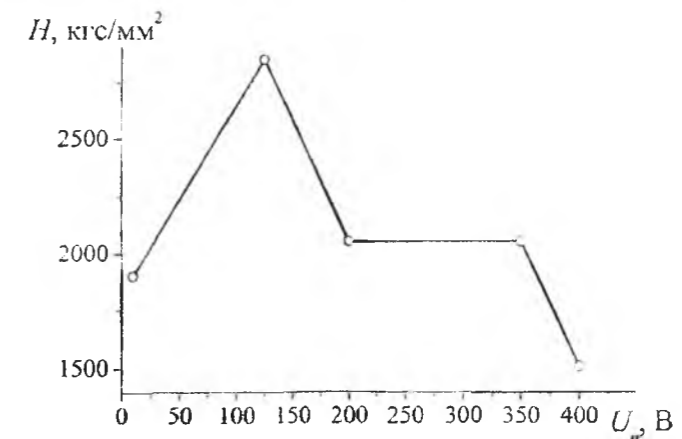


Рис. 2. Залежність мікротвердості покриття від прискорюючого потенціалу (зразок розташований в центрі камери), МПа

випаровувача на  $18^\circ$ , суттєво не змінює їх фазовий склад,[7].

У всіх досліджуваних зразках присутні покриття  $\beta$ -фаза  $Si_3N_4$ ,  $Ti_2N$  і нижчі силіциди титану. Крім цих з'єднань у покриттях присутні і вільний кремній. Вільний титан в покриттях, навіть при  $U_n = -450$  В, не знайдено. Одночасно не встановлена будь-яка закономірність у поведінці мікротвердості отриманих покриттів у залежності від віддалі деталі до випаровувача.

Для пояснення характеру залежності фазового складу і мікротвердості покриттів від температури підкладки були проведені напилання на основу сталених заготовок різної висоти. Площа перерізу заготовок (конденсації) була однаковою. Це дозволяло, змінюючи висоту заготовок, отримувати задані температури поверхні іонно-плазмового потоку в інтервалі температур 270 - 450  $^\circ$ C, [7].

Якісний рентгенофазовий аналіз складу отриманих покриттів (таблиця 5, рис. 3) показав наявність силіцидів титану та вільних кремнію і титану в усьому інтервалі температур конденсації. Як видно з таблиці 5, не має суттєвих відмінностей у фазовому складі покриттів цих зразків. Суттєво також не змінилось значення мікротвердості покриття ( $H \sim 1700$  МПа).

У чітко вираженому білому шарі карбіди розподіляються в залізі нерівномірно. наявність їх у шарі пояснюється присутністю вуглецю у розплавленій ванні, а також дифузєю його із перехідної зони-зони термічного впливу. Перша зона складатиметься із дисперсних частинок карбіду титану

твердістю 3200 - 3600 МПа і прожилок світлої фази, мікротвердість якої неможливо виміряти, а також частинки відщепленої форми. У другій зоні спостерігаються частки евтектичного типу твердістю 700 - 800 МПа. Структура третьої зони уявляє собою скупчення часток, які є в першій і другій зонах, розміром набагато більших 50 - 70 мкм, твердістю 3000 - 4000 МПа, які розташовані в евтектичній



Рис. 3. Мікροструктура зразків із сталі (№CO-406, хромо-молібдено-ванадієво-нікелево-марганцева, середньо-легована швидкорізальна сталь із таблиці 2) легована і зміцнена методом газового осадження із матеріалу (TiN + TiC) при температурі 450°K на установці "ІНВ-6,6" в режимі розряду 2,5 кВт, в аргонному середовищі, товщина покриття 25 мкм.



Таблиця 5

Фазовий склад покриття і температурних режимів підкладки для зразків довільної висоти

Висота зразків, см	Температура по верхні конденсації °С	Фазовий склад						
		Ti	Ti <sub>2</sub> N	TiSi <sub>2</sub>	TiSi	α-β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	Si
10	450	+	+	+	сліди	сліди	-	+
25	380	-	сліди	+	сліди	сліди	+	+
30	350	+	+	+	сліди	сліди	+	+
60	300	+	сліди	+	сліди	сліди	-1-	-
10	280	-	-	+	сліди	сліди	+	+

Таблиця 6

Первинна обробка результатів досліджень

X1	X2					Середнє по рядкам
	-18°	-9°	0°	+9°	+18°	
-30	695	1345	960	620	800	822.8
-80	785	448	440	778	1322	754.6
-150	437	1390	1632	1500	1093	1210.5
-250	1120	686	1093	930	1056	977.0
-350	1142	1415	1142	1300	1027	1205.0
-450	901	768	78	561	600	581.5
Середнє по стовпцям	847	1008	889	947	983	μ - 935

матриці твердістю 750 - 850 МПа.

З фотографії мікроструктури видно, що у верхній частині зони термічного впливу зерна фериту при високій температурі встигають розчинитися в аустеніті і при прискореному охолодженні ця структура виявляється. Безпосередньо за білим шаром спостерігається сіра зона подібно до дрібнозернистого перліту, яка досягає твердості 460 ± 550 МПа. Це суміші α-Fe, γ-Fe, які вказують на наявність у структурі зони залишкового аустеніту.

На рис. 3 вимальовується чітка границя між "білим" шаром і перехідним. Перехідний шар має значно менший розмір зерна, порівнянно з основним, що і є наслідком термодинамічної дії електричного розряду на поверхню зміцненої деталі.

Аналіз проведених досліджень дозволяє зробити висновок, що на відміну від величини прискорюючого потенціалу і віддалі деталі від осі випарника, зміна температури поверхні конденсації від 280 до 450 °С практично не впливає на фазовий склад і мікротвердість конденсату. Водночас, як слідує із отриманих результатів, прискорюючий високочастотний потенціал і величина відхилення деталі від осі випарника по-різному впливають на мікротвердість.

Для виявлення ступеня впливу двох цих факторів на мікротвердість покриттів був проведений дисперсійний аналіз та порівняння результатів вимірювань (таблиця 6). Тут X<sub>1</sub> - значення прискорюючого потенціалу, X<sub>2</sub> - відхилення деталі від осі випаровувала, [7].

В комірках (таблиці 6) приведені значення  $H_{1000} = y_{ij}$ ; число рівнів фактора: X<sub>1</sub> - n = 6; X<sub>2</sub> - n = 5. Розраховуючи середні значення по рядкам  $\bar{Y}_i$  і стовпцям  $\bar{Y}_j$ , а також середнє по всій таблиці  $\mu$ , згідно [5], знайдемо дисперсії зміни відгуку під

впливом факторів X<sub>1</sub> і X<sub>2</sub>.  $S^2(X_1) = 310777.4$ ;  $S^2(X_2) = 26474.9$  і дисперсію впровадженості відгуку для двохфазового дисперсійного аналізу з одним експериментом в комірці [6]:  $S^2_B = 106297.1$ . Критерій Фішера для кожного фактора ( $F_{\alpha}(X_i)$ ) для ступенів вільності:  $f_{\alpha}(X_1) = 5$ ;  $f_{\alpha}(X_2) = 4$  і його критичне значення ( $F_{\alpha}(X_i)$ ) для дозволеної ймовірності  $P = 0.95$  з [5]:  $F_{\alpha}(X_1) = 2.92 > F_{\alpha}(X_1) = 2.72$ ;  $F_{\alpha}(X_2) = 0.25 < F_{\alpha}(X_2) = 2.9$ .

Отже, порівнюючи результати вимірювань, можна вважати, що вплив відхилення деталі від осі випарника на мікротвердість покриття Ti-Si-N у порівнянні з впливом прискорюючого потенціалу можна вважати незначним.

Однією із переваг методів кристалізації із газової фази при здійсненні високочастотних полів є відносно невисока температура процесу при якій можна здійснювати також і розпад карбонілів металів, що дозволяє проводити їх при температурі  $T = 200 \pm 700$  °С, водневе відновлення фторидів при  $T = 400 \pm 1000$  °С, хлоридів при  $T = 500 \pm 1500$  °С. при цьому застосовуються високочастотні генератори потужністю 300 Вт із частотою здійснення операцій у 45 МГц.

Очевидно з аналізу, що покриття типу Ti-Si-N, отриманні розпиленням і осадженням з парової фази сплаву Ti-Si у середовищі газу носія азоту, є багатофазними при порівняно низьких значеннях прискорюючого потенціалу ( $U_n < -250$  В); покриття в більшості складаються із силіцидів титану (утворення TiN і β- фази Si 3N 4) воно ж спостерігається зі зростанням потенціалу:  $U_n < -350$  В.

## Висновки

Підвищення стійкості для різних інструментів, технологічної оснастки із низькотемпературних сталей пояснюється тим, що наявність твердого змащування понижує тертя між ріжучою кромкою інструменту і оброблювальною деталлю, а також збільшує цим самим твердість системи покриття-інструмент, покращує стискоутворення і різання металу.

Зміна в фазовому складі покриттів супроводжується немонотонними змінами їх мікротвердості, максимум якої досягається при  $U_n = -150$  В, а температура підкладки в межах 280 ± 450 °С не впливає на фазовий склад і мікротвердість конденсату.

Аналіз ролі покриттів в процесі різання, буріння, обробки металів показує, що підвищення стійкості

ріжучого інструменту забезпечується комплексом властивостей покриттів, серед яких велике значення має зносостійкість і величина коефіцієнту тертя при ковзанні по оброблюваному металу.

Характеристики процесу тертя при ковзанні важливі для оцінки застосування покриттів деталей машин і механізмів. Залишається на майбутнє дослідити властивості і зносостійкість вакуумно-плазмових покриттів на основі карбиду титану TiC і нітриду титану TiN та деякі властивості впливу щільності теплових потоків і композиції сплавів на конденсацію парів карбонілів важкоплавких металів в умовах тліючого розряду та надвисоких частот конденсації потоку металічної плазми.

**Завойко О.С. - асистент кафедри ТОМ, здобувач наукового ступеня кандидата технічних наук**

- [1] Л.И. Джеламанова, Прогрессивные методы нанесения износостойких покрытий на режущий инструмент (Обзор НИИМаш, Москва, 1979).
- [2] А.А. Аппен, Температуроустойчивые неорганические покрытия (Химия, Ленинград, 1976).
- [3] Б.Н. Гулько, А.Б. Беркий, ВЧН плазмотрон для нанесения тонких пленок в вакууме (МТИЦТИ, Новосибирск, 1979).
- [4] И.И. Аксенов, В.Т. Брень, В.Т. Подалка, В.М. Хороших, ЖТФ 48(6), 1165 (1978).
- [5] П.Н. Ящерицин, Е.Н. Махарский, Планирование эксперимента в машиностроении (Минск: 1985).
- [6] Г. Шеффе, Дисперсионный анализ (Москва, 1963).
- [7] О.С. Завойко, Теоретичне матеріалознавство в теоріях міжатомних перетворень покриттів, металів, сплавів. Т. 4 ("Рута", Чернівці, 2012).

A.S. Zavoyco

## Sistem Create Hight Vojltag Frequency-Impuls Electric Fields for the Obtaining Stress-Strain Surface

In this article development and create new model phizical-technical obtaining material technological equipment the method high-frequency plazmy plating-flame carboids and nitralloy cohesion high-temepature metal IV - VI grope. Experimental description was lengthen for the creation technology layer surface instrumental steel in width temperature 300 - 600 K. Design technology and method experiments on equipment in term mechanical, rentgenografics and faise analisis for the adoption, recognition and resume



В.І. Голеус, Ан.А. Салей

## Дослідження формування емалевих покриттів на алюмінії

Кафедра ХТКС, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна 8,  
м. Дніпропетровськ, 49005, Україна, E-mail: [holvik22@gmail.com](mailto:holvik22@gmail.com)

Порушення цілісності покриття і, як наслідок, поява різних дефектів сприяють зменшенню діелектричних характеристик покриттів. Встановлення взаємозв'язку між технологічними властивостями емалевого розплаву і основними стадіями формування покриттів різного хімічного складу на алюмінії, дозволить своєчасно скоригувати склади з ціллю отримання суцільних бездефектних склопокриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

**Ключові слова:** емалі на алюмінії, формування покриттів, тріщини-розриви, газові бульбашки, нагрівальна приставка до оптичного мікроскопу.

Стаття поступила до редакції 09.04.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

Сфери застосування різних виробів з емальованого алюмінію постійно розширюються. Наприклад, в приладобудуванні останнім часом знаходять широке застосування алюмінієві вироби з електроізоляційними скловидними покриттями.

Для забезпечення необхідних діелектричних показників ці покриття повинні мати мінімальну кількість дефектів, які сприяють зниженню цілісності та електричної міцності покриттів. Найбільш поширеними дефектами емалевих покриттів на алюмінії є наскрізні пори і тріщини-розриви [1].

Виникнення цих дефектів залежить як від технологічних властивостей емалевого розплаву, так і від температурно-часового режиму формування покриття. Основні стадії формування скловидного покриття на твердій поверхні за порошково-вилалювальною технологією описані Б.З. Певзнером в [2,3]. Автор розробив узагальнену математичну модель формування покриття на твердій підкладці, яка дозволяє описати кінетику ущільнення порошкового склошару залежно від початкових його структурних чинників, а також в'язкості та поверхневого натягу склорозплаву. При цьому необхідно відмітити, що запропонована модель не враховує вплив на формування емалевих покриттів, як матеріалу підкладки, так і хімічного складу скла.

У зв'язку з цим метою роботи є дослідження взаємозв'язку між складом, технологічними властивостями емалевого розплаву і основними стадіями формування покриттів на алюмінії.

### I. Методи та засоби досліджень

Для отримання зразків емалевих покриттів були виготовлені стекла, склади яких приведені в табл. 1.

Шихти досліджуваних емалей склалися з хімічних реактивів марок "ч" і "чда", усереднені перемішуванням у фарфоровому барабані та сплавлені в шамотних тиглях в електричній печі при температурі 1150-1200 °С. Отримані таким чином скловидні розплави, після перевірки на гомогенність, гранулювали виливанням на воду.

Покриття на заздалегідь знежирену поверхню алюмінію наносили методом занурення в суспензію, яку отримували помелом в планетарному млині емалевих фрит із додаванням ізопропилового спирту.

Дослідження процесів, що протікають при формуванні емалевих покриттів на алюмінії проводили з використанням нагрівальної приставки до оптичного мікроскопу (рис. 1). Для цього алюмінієві зразки розміром 5×5 мм поміщалися в піч, нагрівалися зі швидкістю 200 °С/хв від кімнатної температури до температури ізотермічної витримки (580 °С), при якій завершувалося формування покриття протягом 15-20 хвилин.

Процеси, які протікають в покритті, спостерігали за допомогою мікроскопа МБС-10 і фіксували цифровою фотокамерою. При цьому для усіх досліджуваних покриттів, не залежно від їх складу, встановлені наступні загальні закономірності їх формування.

№ п/п	Компоненти	Хімічні склади емалей для алюмінію (мол. %)					
		Номер емалевого скла					
		1 [1]	2 [4]	3 [5]	4 [5]	5 [6]	6 [6]
1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	20,3				
2	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,2	11,2	16,6	15,8	50,5	50,3
3	SiO <sub>2</sub>	43,1	-				
4	TiO <sub>2</sub>	11,3	7,1	11,9	11,7	11,5	11,0
5	Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	30,7	37,0	35,6	35,0	26,7	27,0
6	CaO	-	-	-	-		
7	SrO	-	-				
8	BaO	-	-	5,0	5,0	5,3	5,3
9	ZnO	-	-				
10	PbO	8,7	-	-	-	-	-
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	21,4	-	-		
12	CoO	-	-	-	-		
13	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	6,0	
14	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,9	-		6,4
15	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-		
16	CuO	-	-	-	2,5	-	
17	ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	

### II. Результати досліджень

Встановлено, що на початкових стадіях нагрівання відбувається спікання конгломерату слабозв'язаних часток порошку скла з подальшим утворенням тонкого шару скловидного розплаву на поверхні металу. Як відомо [7] швидкість такого

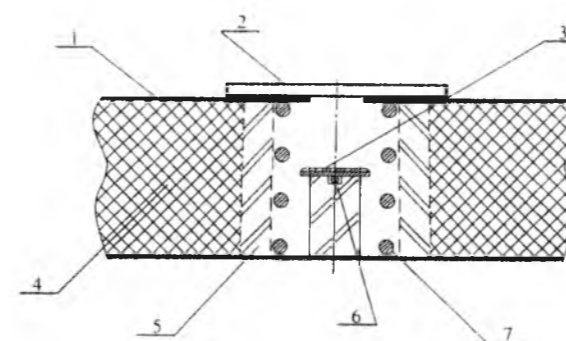


Рис. 1. Нагрівальна приставка до оптичного мікроскопу: 1 - корпус печі, 2 - кварцове скло, 3 - зразок з покриттям, 4 - волокнистий теплоізоляційний матеріал, 5 - шамотна футеровка печі, 6 - корольок термонари, 7 - платиновий нагрівач.

спікання прямо-пропорційна поверхневому натягу і обернено пропорційна в'язкості скла.

При досягненні температури 250-320 °С спостерігається розтріскування спеченого покриття (рис. 2), яке обумовлене нерівномірною усадкою порошкового шару по його товщині [2,3].

Верхні шари покриття, внаслідок їх більшої рухливості порівняно з нижніми шарами, при спіканні, піддаються найбільшій усадці. А злиття часток скла і відповідно усадка нижніх шарів покриття перешкоджає прилипанню часток скла до

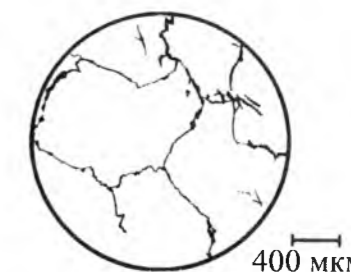


Рис. 2. Тріщиноутворення покриттів при температурі 250-320 °С.

металевої підкладки. При цьому значне теплове розширення алюмінію сприяє зміщенню часток в нижніх і верхніх шарах покриття у взаємно протилежних напрямках, яке в результаті призводить до утворення тріщин.

Подальше підвищення температури до 350-450 °С викликає поглиблення тріщин, розділення покриттів на зони з лінійними розмірами 400-500 мкм і утворенням оголених ділянок металу, ширина (L) яких залежно від складу початкового скла змінюється в межах 95-380 мкм (рис. 3). Вказане

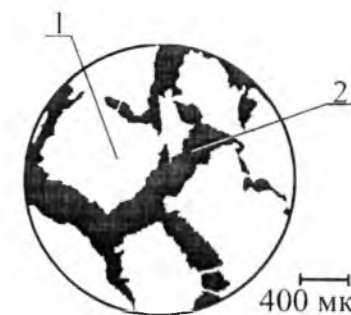


Рис. 3. Розділення покриттів на зони (1) і утворення оголених ділянок металу (2) при температурі 350-450 °С.

Таблиця 2

Властивості стекел та структурні характеристики покриттів на їх основі							
№ п.п.	Найменування властивостей	Номер емалевого скла					
		1	2	3	4	5	6
1	Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) в інтервалі 20-300°C, $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	134	140	151	122	100	114
2	Дилатометрична температура початку розм'якшення, $t_{np}, ^\circ C$	390	415	440	440	460	479
3	Температура склування, $t_g, ^\circ C$	360	-	372	372	436	466
4	Поверхневий натяг, $\sigma, H/m$	0,239	0,229	0,245	0,249	0,255	0,266
5	Температура початку розтріскування покриттів, $t_1, ^\circ C$	250	300	280	280	300	320
6	Середня ширина тріщини-розриву, $L, \mu m$	95	150	250	270	315	380

Розрахунок виконаний за методикою [8]

порушення цілісності покриттів обумовлене подальшим протіканням в них явищ пов'язаних з усадкою при значному одночасному тепловому розширенні матеріалу підкладки.

При температурі, яка відповідає дилатометричній температурі початку розм'якшення скла ( $t_{np}$ ) та при якій в'язкість його дорівнює  $10^{11}$ - $10^{13}$  П, завершуються спікання і пов'язана з нею усадка покриттів. Покриття поступово розм'якшується і перетворюється на шар розплавленого скла насиченого дрібними газовими бульбашками (діаметром 50-70 мкм). Одночасно при цьому відбувається об'єднання окремих зон покриттів, що спочатку утворилися, яке супроводжується заповненням оголених ділянок поверхні металу

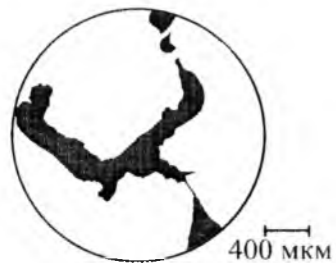


Рис. 4. Процес зонального злиття покриття.

В залежності від в'язкості скловидного розплаву процес злиття вказаних роз'єднаних зон покриттів починається при 450°C і завершується досягши максимальної температури випалу 580°C.

Подальша ізотермічна витримка протягом ~15 хвилин сприяє об'єднанню дрібних бульбашок у більші з подальшим їх видаленням з покриття (рис. 5).

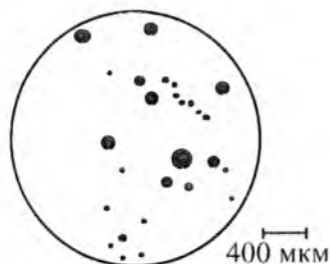


Рис. 5. Газові бульбашки в покритті при температурі 580°C.

розплавом скла (рис. 4).

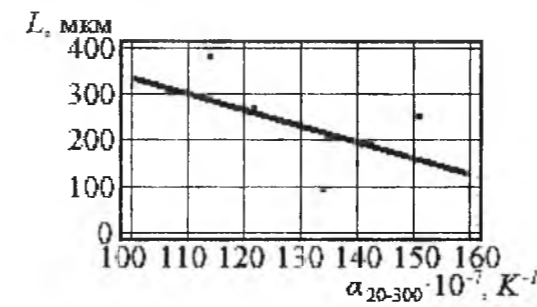
При цьому необхідно відмітити, що повне видалення газоподібної фази спостерігається тільки для покриттів, отриманих на основі стекел (№ 1 і 2) з найменшими значеннями температури початку розм'якшення.

### III. Обговорення результатів

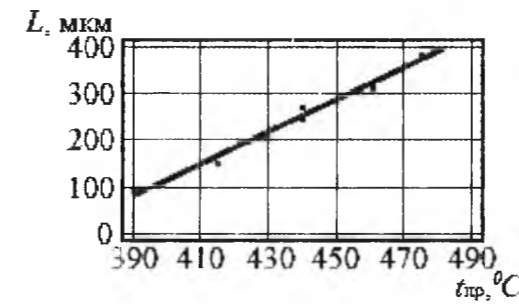
Вказані зміни структури покриттів при нагріванні показали, що цілісність покриттів, передусім, залежить від утворення на початкових стадіях їх формування тріщин-розривів, а також від кількості і лінійних розмірів цих дефектів. Слід вважати, що суцільні та бездефектні покриття можуть бути отримані у разі утворення мінімальної кількості тріщин-розривів і відносно невеликої їх ширини. Виконання цієї умови залежить від властивостей використаних стекел та їх розплавів (табл. 2).

Отримані дані рис. 6 показують, що температура початку розтріскування покриттів ( $t_1$ ) значно нижче температури трансформації стекел ( $t_g$ ), на основі яких отримані ці покриття. Отже, можна вважати, що тріщини утворюються до початку розм'якшення скла, коли покриття знаходиться ще в слабоспеченому стані. З графіку (рис. 6) витікає також, що чим вище температура  $t_g$  стекел, тим вище відповідно і температура початку розтріскування покриттів отриманих на їх основі.

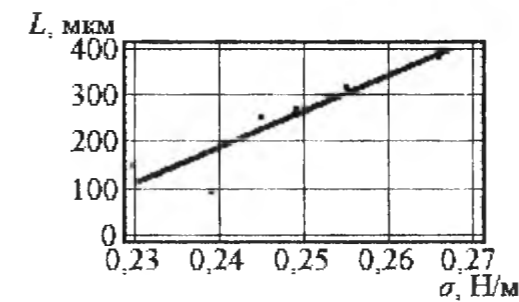
При значеннях температури вище за температуру

Рис. 6. Значення температури початку розтріскування покриттів ( $t_1$ ) та температури трансформації стекел ( $t_g$ ).

а) Коефіцієнт парної кореляції 0,60;



б) Коефіцієнт парної кореляції 0,99;



в) Коефіцієнт парної кореляції 0,90;

Рис. 7. Графіки кореляційного зв'язку між шириною дефектних тріщин та значеннями ТКЛР (а),  $t_{np}$  (б) і  $\sigma$  (в) стекел.

трансформації скла швидкість спікання порошкового покриття значно підвищується і викликає розділення його на зони. Як впливає з кореляційних залежностей, які показані на рис. 7, ширина тріщин-розривів ( $L$ ), що утворюються при цьому, залежить від значень ТКЛР,  $t_{np}$  та  $\sigma$  стекел. Чим більший поверхневий натяг та більша в'язкість скла в температурній області його розм'якшення, тим більша відповідно і ширина дефектних тріщин покриття. Крім того, ширина вказаних дефектів росте також зі зменшенням значень ТКЛР.

Вищенаведене дає підставу вважати, що емалеві покриття на алюмінії з найменшою кількістю дефектів у вигляді тріщин-розривів можна отримати на основі стекел, які характеризуються найменшими значеннями дилатометричної температури початку

розм'якшення та поверхневого натягу.

### Висновки

Серед досліджених стекел такими властивостями характеризуються склади стекел №1 та №2. Проте покриття на основі цих стекел не позбавлені недоліків, які не дозволяють використовувати їх у приладобудуванні в якості електроізоляційних для алюмінієвих виробів. Так, наприклад, покриття на основі скла №1 внаслідок присутності оксиду свинцю характеризується низькими значеннями електричної міцності, а покриття на основі скла №2 - недостатньою хімічною стійкістю.

Інші склади за даними [5,6] відрізняються значеннями вказаних властивостей достатніми для отримання електроізоляційних покриттів на алюмінії. Проте для отримання бездефектних покриттів на їх основі потрібне введення до складу покриттів спеціальних добавок, що знижують поверхневий натяг та в'язкість скловидного розплаву. В якості таких добавок були використані  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , а також легкоплавке вісмут-боратне скло. При цьому встановлено зменшення розміру тріщин на стадії їх злиття до 105-120 мкм, що сприяло формуванню суцільного та бездефектного покриття при встановленому температурно-часовому режимі випалу.

**Голеус В.І.** – проректор з науково-педагогічної роботи, завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла, доктор технічних наук, професор;  
**Салсїй Ан.А.** – аспірант кафедри хімічної технології кераміки та скла.

- [1] Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин А. П. [и др.], Технология эмали и защитных покрытий (Харьков : НТУ «ХПИ»; Новочеркасск : ЮРПТУ (НПИ), 2003).
- [2] Б.З. Певзнер, А.Ю. Азбель, Физика и химия стекла 19 (1), 169 (1993).
- [3] Б.З. Певзнер, В.Е. Махов, В.А. Борисенко, Получение и применение защитных покрытий 78 (1987).
- [4] Пат. 2213711 С2 Российская Федерация, МПК С 03 С 8/08. Легкоплавкая эмаль для алюминия [Текст] / Яценко Е. А., Зубехин А. П., Шуракова Е. А. (Россия); заявители и патентообладатели Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический университет). №2001134000/03; заявл. 13.12.01; опубл. 10.10.03, - 4 с. : ил.
- [5] Ан.А. Салєй, Т.Ф. Шульга, В.І. Голєус, IV Міжн. Конфер. студ., аспір. та молод. вчених з хімії та хім. техн. НТУУ „КПІ”, ХТФ (Нац. техн. унів. Укр. „Київ. політехн. унів.”, Київ, 2012), с. 219
- [6] Пат. UA 106167 С2 Україна, МПК (2014.01) С 03 С 8/02 (2006.01), С 23 D 5/00. Эмаль для алюминия [Текст] / Голєус В. І., Шульга Т. Ф., Салєй Ан. А. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ „Укр. держ. хім. – техн. ун-т.” - № а 201308632; заявл. 09.07.13; опубл. 25.07.14, Бюл. № 14. - 4 с.
- [7] В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров, Физическая химия силикагов и других тугоплавких соединений (Высшая школа, Москва, 1988).
- [8] В.И. Голєус, А.Я. Белый, Э.М. Сарлак, Я.И. Белый, Стекло и керамика (8), 6 (1996).

V. Golcus, An. Salyey

**Research of Formation of Enamel Coverings on Aluminium**

Ukrainian State University of Chemical Technology, department of ceramics and glass chemical technology, Dnepropetrovsk, Ukraine, E-mail: [holyvik22@gmail.com](mailto:holyvik22@gmail.com)

Violation of the integrity of the coating and, consequently, the appearance of various defects help to reduce the dielectric characteristics of the coatings. Establishment of intercommunication, between technological properties of enamel fusion and basic stages of forming of coverages of different chemical composition on an aluminium, will allow in good time to correct compositions with the aim of receipt of continuous glass-coverages of zero-defects with increase operating descriptions.

УДК 535.5:621.029.7

ISSN 1729-4428

Ю.А. Слінченко

**Сучасні волоконно-оптичні відгалужувачі X-типу з багатомодових кварц-кварцових волоконних світловодів**

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
факультет радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем,  
пр. Ак. Глушкова, 42, м. Київ, Україна, 03022  
[yas@univ.kiev.ua](mailto:yas@univ.kiev.ua)

Удосконалено методику створення пасивних волоконних відгалужувачів X-типу. Як результат її апробації експериментально реалізовано ряд пасивних відгалужувачів X-типу з сучасних кварц-кварцових багатомодових світловодів. Використовуючи розвинену методику виготовлення пасивних відгалужувачів експериментально реалізовано керований волоконний відгалужувач X-типу на основі волоконного інтерферометра Маха-Цендера. Максимальне значення нерозподілу енергії по його вихідних каналах спостерігалось у випадку ефективного збудження мод найвищих порядків.

Ключові слова: багатомодові волоконні світловоди, пасивні волоконні відгалужувачі, керовані волоконні відгалужувачі, волоконний відгалужувач X-типу.

Стаття поступила до редакції 09.04.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

**Вступ**

Пасивні волоконні відгалужувачі X-типу (рис.1) є неодмінними функціональними елементами волоконно-оптичних ліній зв'язку, волоконних датчиків [1] тощо. Тому розробка простої методики їх виготовлення [2] є важливою.

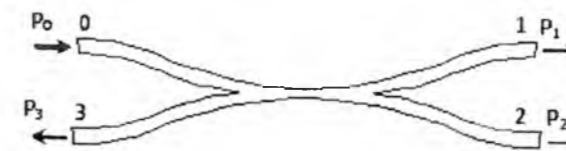


Рис. 1. Загальний вигляд пасивного волоконного відгалужувача X-типу.

Сучасні пасивні волоконно-оптичні відгалужувачі повинні задовольняти наступним вимогам: вносити низькі додаткові втрати (менше одиниць дБ), мати високий коефіцієнт направленості каналів (десятки дБ), суттєво не спотворювати модовий склад випромінювання [3]. Робота таких відгалужувачів на основі багатомодових волоконних світловодів ґрунтується на послідовному виходу напрямних мод з сердцевини в оболонку в зоні вхідного конусу з подальшим направленням оболонкових мод, що сформувалися по загальній для обох каналів сплавленій оболонці. Розподіл цієї

енергії по каналам відбувається в зоні вихідного конусу, де випромінювання захвачується сердцевинами і направляється далі. Змінюючи довжину сплавленої біконічної перетяжки у процесі виготовлення відгалужувача, можна змінювати коефіцієнт поділу потужності по його каналам [4].

Сьогодні досить поширеною є методика виготовлення волоконних відгалужувачів методом сплавлення. Однак використання при цьому саме звитих волокон призводить до погіршення фізичних параметрів відгалужувачів, ускладнює їх виготовлення і є особливо критичним у випадку виготовлення відгалужувачів типу  $N \times N$  ( $N > 2$ ). Також, для поліпшення характеристик та спрощення виготовлення, необхідно визначити параметри відгалужувачів у реальному часі, що можливо при автоматизації процесу їх створення.

Точність і стабільність роботи волоконних датчиків визначається, зокрема, відповідними характеристиками пасивних волоконних відгалужувачів, які входять до їх складу. Зміна коефіцієнта розподілу енергії по вихідним каналам таких відгалужувачів призводить до значного дрейфу нуля в датчиках на основі кільцевих інтерферометрів і зменшення на порядки чутливості відповідного приладу. Для компенсації подібних явищ використовують керовані волоконні відгалужувачі. Тому створення нових керованих волоконних відгалужувачів є актуальним завданням.

## I. Експериментальні результати та їх аналіз

У роботі пасивні волоконні відгалужувачі виготовлялись за удосконаленою методикою [2] на основі багатомодових кварц-кварцових світловодів з параметрами: діаметр серцевини – 50 мкм, оптичної оболонки – 125 мкм, затухання 3,2 дБ/км. Вимірювання втрат в коротких відрізках (до 1 м) волокон, відібраних для виготовлення відгалужувачів, виконано за методикою, описаною в [5].

Для виготовлення відгалужувача два волокна (з попередньо видаленими на місцях майбутнього сплавлення захисними оболонками) закріплювались паралельно один одному і сплавливались між собою до утворення спільного моноволоконного відрізка. Потім виконувалось нагрівання цієї області електричною дугою та механічне розтягування з одночасним візуальним контролем (за допомогою мікроскопа, зображення з якого потрапляло на відеокамеру) форми та розмірів біконічного переходу. В процесі формування адиабатичного біконічного переходу виконувалась оперативний контроль якості та коефіцієнту поділу потужностей оптичного випромінювання по каналах майбутнього волоконного відгалужувача. По закінченні формування біконічний перехід розташовувався всередині захисного чохла, що слугував в подальшому корпусом пристрою, який захищає біконічний перехід від деформацій та контакту з зовнішнім середовищем.

Запропонована технологія виготовлення відгалужувачів є не критичною до числа світловодів і дозволяє виготовляти відгалужувачі практично з будь-яким числом портів.

Параметри виготовлених пасивних відгалужувачів Х-типу (рис. 2) мали значення: коефіцієнт поділу потужності світла  $\eta = (P_2/(P_1+P_2))100\% = 42\pm 58\%$ ; додаткові втрати які вносяться відгалужувачем  $\kappa = 10\lg((P_1+P_2)/P_0) - \kappa < 1,3$  дБ; коефіцієнт направленості  $\mu = 10\lg(P_3/P_0) - \mu > 48$  дБ; коефіцієнт звуження (відношення початкового та кінцевого діаметрів волокна, що вимірний в області перетяжки звуження) – 1,5÷7; довжина робочої ділянки відгалужувача – 1 ÷ 15 мм.

Перевага запропонованої методики при виготовленні відгалужувача 2x2 полягає у тому, що замість традиційного звивання двох (чи більше) світловодів з наступним сплавленням та розтягом, відбувається сплавлення паралельних світловодів з тим самим наступним розтягом для формування біконічного переходу. Це призводить до більш рівномірного і симетричного розташування серцевин у біконічному переході (рис. 2 а) і, як наслідок цього – більш рівномірного перерозподілу (перекачці) енергії випромінювання між каналами. Також при цьому підвищується механічна міцність звареної ділянки відгалужувача, оскільки при такій методиці виготовлення практично відсутні напруження та деформації у волокну, що з'являються при звиванні та

подальшому сплавленні. Характерний зовнішній вигляд створених пасивних волоконних відгалужувачів Х-типу наведено на рис. 2 б, в.

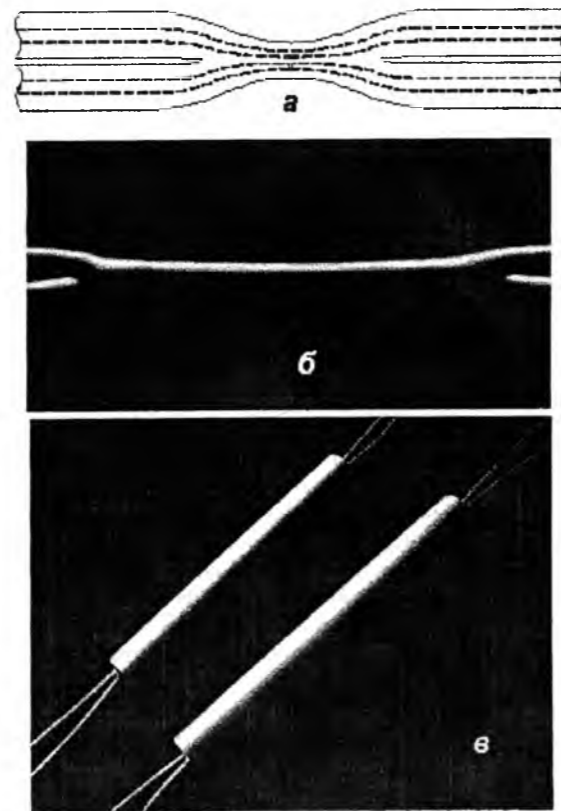


Рис. 2. Створені пасивні відгалужувачі Х-типу: а – функціональна схема; б – виготовлений відгалужувач; в – кінцевий вигляд відгалужувача.

Виготовлені відгалужувачі практично не впливали на модовий розподіл випромінювання на виході [2]. Для перевірки цього було використано автоматизовану систему визначення характеристик волоконно-оптичних елементів у реальному часі [6].

На основі реалізованих пасивних відгалужувачів Х-типу було створено керований волоконний відгалужувач Х-типу. Він структурно складається (рис. 3): з двох направлених пасивних відгалужувачів ПВВ<sub>1</sub> і ПВВ<sub>2</sub> Х-типу, з'єднаних кінці яких утворюють інтерферометр Маха-Цендера з п'єзоелементом в кожному плечі (відповідно п'єзокерамічні циліндри ПКЦ<sub>1</sub> і ПКЦ<sub>2</sub>).

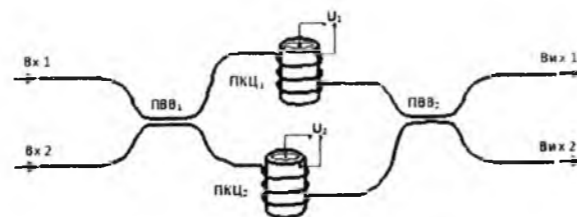


Рис. 3. Принципова схема керованого волоконного відгалужувача Х-типу.

Оптичне випромінювання, яке поступає на вхід Вх1 чи Вх2, через ПВВ<sub>1</sub> потрапляє в плечі

інтерферометра. Довжина останніх змінюється в залежності від величини і знаку напруг  $U_1$  і  $U_2$ , що подаються на ПКЦ<sub>1</sub> і ПКЦ<sub>2</sub> відповідно. Оптичні хвилі з двох плечей попадають на вхід тунельно-зв'язаних

$$A_1(z) = (A_1^0 \cos \kappa z - iA_2^0 \sin \kappa z)e^{-i\beta z}, \quad A_2(z) = (-A_1^0 \sin \kappa z + iA_2^0 \cos \kappa z)e^{-i\beta z}, \quad (1)$$

де  $\beta$  – поперечна постійна поширення моди;  $\kappa$  – коефіцієнт тунельного зв'язку;  $A_1^0 \equiv A_1(z=0)$ ;  $A_2^0 \equiv A_2(z=0)$ . Без зменшення загальності тут хвилеводи вважаються ідентичними,

$$|A_1|^2 = \frac{1}{2}|A_{\text{вх}}|^2(1 - \sin(\varphi_1 - \varphi_2)), \quad |A_2|^2 = \frac{1}{2}|A_{\text{вх}}|^2(1 + \sin(\varphi_1 - \varphi_2)), \quad (2)$$

де враховано, що  $|A_1^0|^2 = |A_2^0|^2 = \frac{1}{2}|A_{\text{вх}}|^2$ .  $A_{\text{вх}}$  – амплітуда поля на вході в ПВВ<sub>2</sub>, а  $\varphi_1$  і  $\varphi_2$  – фази відповідних хвиль.

З системи рівнянь (2) очевидно випливає, що зміна фаз випромінювання  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  приведе до перерозподілу інтенсивності хвиль на виході кожного з каналів, виконуючи таким чином кероване відгалуження чи перемикання.

Габарити керованого волоконного відгалужувача визначались розмірами ПКЦ<sub>1</sub> і ПКЦ<sub>2</sub>, діаметр яких складав 3,5 см, а висота – 1,3 см, і двома пасивними відгалужувачами Х-типу з робочою довжиною  $z_0 = 1,1$  см. На п'єзокерамічні циліндри приклеювалось кілька витків волоконного світловода (загальною довжиною 0,4 м). Діаметр серцевини кварцового волокна становив 30 мкм.

Досліджений керований відгалужувач на основі багатомодових світловодів не дозволяє досягнути 100% перерозподілу енергії по вихідним каналам. Причина цього полягає в тому, що кожна  $j$  мода характеризується своєю постійною поширення моди і коефіцієнтом зв'язку  $\kappa_j$ . Тому одночасно виконати умову  $\varphi_1 - \varphi_2 = \text{const}$  для всіх мод неможливо. Набіг фаз для різних мод при подачі керуючого сигналу на п'єзокерамічний циліндр буде неоднаковим.

При побудові керованого відгалужувача враховано ту обставину, що довжина плечей інтерферометра повинна співпадати з максимально можливою точністю, щоб зменшити вплив теплового розширення при зміні температури. Подібне піднастроювання довжини волокна виконується за допомогою ПКЦ<sub>1</sub>.

Як джерело використовувався He-Ne лазер з

хвилеводів, які утворює ПВВ<sub>2</sub>. Для них, у випадку ОВС, на Вих1 і Вих2 згідно з теорією зв'язаних хвиль [7], для розподілу позовжніх компонент електричних полів моди  $A_1(z)$  і  $A_2(z)$  маємо

а поперечні компоненти поля  $E(x,y)$  нормовані  $E(x,y)E^*(x,y) = 1$ , втратами нехтуємо.

Інтенсивності хвиль при умові 50% відгалуження ПВВ<sub>1</sub> на вихідних кінцях ПВВ<sub>2</sub> будуть мати вигляд

максимальною потужністю 10 мВт. При значенні постійної керуючої напруги на ПКЦ<sub>2</sub> 12,3 В. сигнал на Вих1 змінювався на 10%. Отже на багатомодовому волокну отримано коефіцієнт перерозподілення близько 0,008В<sup>-1</sup> (0,8%/В).

У випадку змінної керуючої напруги з частотою 40 кГц вимірний коефіцієнт глибини модуляції знаходився в межах від 2 до 18%. Максимальне значення перерозподілу енергії по вихідних каналах спостерігалось у випадку ефективного збудження мод найвищих порядків, що найменше просторово локалізовані у волоконному світловоді.

## Висновки

Таким чином, було удосконалено методику створення пасивних волоконних відгалужувачів Х-типу. Як результат її апробації експериментально реалізовано ряд пасивних відгалужувачів Х-типу з сучасних кварц-кварцових багатомодових світловодів.

На основі виготовлених пасивних волоконних відгалужувачів створено керований волоконний відгалужувач Х-типу на основі волоконного інтерферометра Маха-Цендера. Встановлено, що максимальне значення перерозподілу енергії по вихідних каналах такого відгалужувача спостерігалось у випадку ефективного збудження мод найвищих порядків.

**Слінченко Ю.А.** – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри.

- [1] T. Hwang, W. Cheng, Y. Su Jpn. J. Appl. Phys. 52, 062503 (2013).
- [2] В.І. Григорук, Ю.Т. Онисько, Ю.А.Слінченко, Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія фіз.-мат. науки 3, 300 (2012).
- [3] G. Z. Wang, K. A. Murphy, R. O. Claus, Effect of external index of refraction on multimode fiber couplers, Appl. Opt. 34 (36), 8289 (1995).



- [4] А. Снайдер, Дж. Лав, Теория оптических волноводов (Радио и связь, Москва, 1987).  
 [5] В. І. Григорук, С. О. Масловський, Ю. Т. Онисько, Дослідження згасання світла в коротких волоконних світловодах і біконічних переходах, Вісник Київського університету. Серія фіз.-мат. науки 3, 213 (1993).  
 [6] А. М. Василенко, В. І. Григорук, Ю. Т. Онисько, Ю. А. Слінченко, Відеодіагностика волоконно-оптичних елементів, Вісник Київського університету. Серія: фіз.-мат. науки 1, 273 (1999).  
 [7] Х.-Г. Унгер Теория планарных и волоконных оптических волноводов (Мир, Москва, 1980).

Y.A. Slinchenko

## Modern Fiber-Optic Couplers of X-type Based on Multimode Quartz-Quartz Optical Fibers

Taras Shevchenko national university of Kyiv, faculty of radio physics, electronics and computer systems, 4G, Prospekt Hlushkov, Kyiv, Ukraine, 03022  
[vas@univ.kiev.ua](mailto:vas@univ.kiev.ua)

A technique of creation of X-types passive fiber couplers has been improved. By the technique, a number of passive fiber couplers of X-types as well as an active fiber coupler of X-type based on the Mach-Zehnder interferometer using modern quartz-quartz multimode fibers has been produced. Maximum energy redistribution in the active fiber coupler of X-type output channels was observed at the effective excitation of higher order modes.

**Keywords:** multimode optical fiber, passive fiber couplers, active fiber coupler, fiber couplers of X-types.

УДК 530.145

ISSN 1729-4428

М.А. Рувінський

## Квантовомеханічне правило додавання ймовірностей без хвильових функцій

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
 бул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна,  
[bruvinsky@gmail.com](mailto:bruvinsky@gmail.com)

Показано, що правило додавання ймовірностей у квантовій механіці можна вивести з класичної теорії ймовірностей, враховуючи специфіку квантових подій, зумовлених корпускулярно-хвильовим дуалізмом, без використання поняття хвильової функції мікрочастинки.

**Ключові слова:** теорія ймовірностей, дифракція електронів на щілинах, ймовірність суми подій, квантова механіка.

Стаття поступила до редакції 10.04.2014, прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

Наявність інтерференційних ефектів мікрочастинок, які впливають з квантової механіки, є добре підтвердженим експериментальним фактом. Класична теорія ймовірностей, як прийнято досі вважати, не може пояснити існуючу "інтерференцію ймовірностей" в квантовій механіці. Викликає подив, що центральне математичне поняття теорії ймовірностей виявляється непридатним для опису інтерферуючих альтернативних подій [1,5].

### Дифракція електронів на двох щілинах

Інтерференцію ймовірностей в квантовій механіці яскраво ілюструють на прикладі ідеалізованого досліду з дифракції електронів на двох щілинах при відсутності впливу процесів вимірювання [1-5].

Покажемо, що при правильному виборі квантових подій у відповідності з корпускулярно-хвильовим дуалізмом [2] класична теорема додавання ймовірностей [6] дозволяє без використання поняття хвильової функції отримати квантовомеханічний закон дифракції електронів на двох щілинах.

Припускаємо, що щілини є достатньо вузькими

порівняно з відстанню між ними, так що можна знехтувати інтерференційними ефектами дифрагованих хвиль від різних частин однієї і тієї ж щілини, тобто ефектами скінченної ширини окремих щілин. Вважаємо, що при проходженні електрона через кожну і-щілину ( $i = 1, 2$ ) існують два різні і сумісні типи руху – корпускулярний і хвильовий, пов'язані з подіями  $A_i$  та  $B$  відповідно. Подія  $A_i$  не залежить від того, чи відкрита інша щілина. Подія  $B$  відбувається тільки при відкритих обидвох щілинах і залежить від процесу спостереження при з'ясуванні через яку щілину пройшов електрон. Під впливом такого спостереження ймовірність події  $B$   $P(B) = 0$ . Існування події  $B$  і сумісність з подіями  $A_i$  є проявом універсального корпускулярно-хвильового дуалізму [2], при якому ймовірність добутку (суміщення) подій  $P(A_i \cdot B) = P(B \cdot A_i) \neq 0$  при відсутності впливу спостереження. Для подій, пов'язаних тільки з корпускулярним аспектом руху,  $P(A_1 A_2) = 0$ . Припустимо, що ймовірність попадання електрона в точку  $x$  екрану визначається класичною теоремою додавання ймовірностей суми чотирьох несумісних подій:  $A_1 \setminus B$ ,  $B \setminus A_1$ ,  $A_2 \setminus B$  і  $B \setminus A_2$ , де  $A_i \setminus B$  – різниця двох подій [6]  $A_i$  і  $B$ , коли відбувається подія  $A_i$  і не відбувається подія  $B$ . Аналогічно,  $B \setminus A_i$  означає, що відбувається подія  $B$  і не відбувається подія  $A_i$ . Відповідна теорема має вигляд:

$$P \equiv P \left\{ \sum_{i=1}^2 (A_i \setminus B) + (B \setminus A_i) \right\} = \sum_{i=1}^2 \{ P(A_i \setminus B) + P(B \setminus A_i) \} \quad (1)$$

Ймовірності різниці подій [6] дорівнюють:

$$\begin{aligned} P(A_1 \setminus B) &= P(A_1) - P(A_1, B), \\ P(B \setminus A_i) &= P(B) - P(B, A_i), \quad (i=1,2) \end{aligned} \quad (2)$$

Після підстановки (2) в (1) отримуємо:

$$P = \sum_{i=1}^2 P(A_i) + 2P(B) \left[ 1 - \frac{\sum_{i=1}^2 P(A_i, B)}{P(B)} \right]. \quad (3)$$

Враховуємо [6], що

$$P(A_i, B) = P(B)P(A_i | B), \quad (4)$$

де  $P(A_i | B)$  – умовна ймовірність події  $A_i$  при здійсненні події  $B$ . Тоді з (4) і (3) одержимо

$$P = \sum_{i=1}^2 P(A_i) + 2P(B) \left[ 1 - \sum_{i=1}^2 P(A_i | B) \right]. \quad (5)$$

Розглянемо спочатку симетричний випадок двох однакових щілин з рівними ймовірностями подій

$$P = \sum_{i=1}^2 P(A_i) + 2\sqrt{P(A_1)P(A_2)} \left[ 1 - \sum_{i=1}^2 P(A_i | B) \right]. \quad (8)$$

З нерівності  $0 \leq P(A_i | B) \leq 1$  одержимо, що

$$-1 \leq \left[ 1 - \sum_{i=1}^2 P(A_i | B) \right] \leq 1. \quad (9)$$

Після введення в (8) позначення

$$1 - \sum_{i=1}^2 P(A_i | B) = \cos \delta \quad (10)$$

знаходимо квантовомеханічний закон додавання ймовірностей

$$P = P(A_1) + P(A_2) + 2\sqrt{P(A_1)P(A_2)} \cos \delta \quad (11)$$

без використання поняття хвильових функцій  $\Psi_1 = |\Psi_1| e^{i\phi_1}$ ,  $\Psi_2 = |\Psi_2| e^{i\phi_2}$  і принципу суперпозиції (існування станів з  $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$ ), коли  $P = |\Psi_1 + \Psi_2|^2$ ,  $P_1 = |\Psi_1|^2$ ,  $P_2 = |\Psi_2|^2$  і

$A_1$  і  $A_2$ :  $P(A_1) = P(A_2) = P(A_3)$ . Для цього випадку внаслідок симетрії корпускулярних і хвильових властивостей руху електронів ймовірність події  $P(B) = P(B_s) = P(A_s)$ . В той же час при закритті хоча б однієї з щілин  $P(B) = 0$ , оскільки ми нехтуємо інтерференційними ефектами від різних частин однієї щілини. В загальному випадку щілин з довільними ймовірностями  $P(A_1) = P_1$  і  $P(A_2) = P_2$  шукаємо  $P(B)$  у вигляді

$$P(B) = k(P_1 P_2)^\alpha, \quad (6)$$

де  $k$  і  $\alpha$  – константи. Тоді з частинного випадку  $P_1 = P_2 = P_s$ , коли  $P(B_s) = P_s$ , випливає, що  $k = 1$  і  $\alpha = 1/2$ , тобто

$$P(B) = \sqrt{P_1 P_2}. \quad (7)$$

Внаслідок (7) маємо

$\delta = \delta_1 - \delta_2$ . З (10) випливає тлумачення величини  $\delta$  як міри умовних ймовірностей подій руху, пов'язаних з корпускулярними і хвильовими властивостями мікрочастинки.

## Висновки

При правильному визначенні квантових подій класична теорія ймовірностей дозволяє отримати інтерференцію ймовірностей через введення умовних ймовірностей в межах корпускулярно-хвильового дуалізму мікросвіту.

**Рувінський М.А.** – к.ф.-м.н., професор кафедри фізики і хімії твердого тіла.

M.A. Ruvinskii

## The Quantum-Mechanical Addition Rule of Probabilities without Wave Functions

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine  
bruvinsky@gmail.com

As shown, the addition rule of probabilities in quantum mechanics can be derived from the classical theory of probabilities, using the specifics of quantum events due to wave-particle dualism without using the concept of the wave function of microparticle.

- [1] Р. Фейнман, А. Хибс, Квантовая механика и интегралы по траекториям (Мир, М. 1968).  
 [2] Д.Бом, Квантовая теория (Наука, М., 1965).  
 [3] Л.И. Мандельштам, Лекции по оптике, теории относительности и квантовой механике (Наука, М. 1972).  
 [4] М.А. Рувінський, Б.К. Остафійчук, Д.М. Фреїк, М.М. Яцура, Курс загальної фізики. Квантова фізика атомів, молекул і конденсованих середовищ (ПУ, Київ-Івано-Франківськ. 1998).  
 [5] І.О.Вакарчук, Квантова механіка (ЛНУ, Львів, 2007).  
 [6] Ю.В. Прохоров, Ю.А. Розанов, Теория вероятностей (Наука, М. 1967).

Й. Цимбрикевич, Н. Фреїк

## Природничо-філософське тлумачення протидії ентропії у живому світі

У статті йдеться про виявлення особливостей живого життя у відношенні до неживого і роль ентропії в саморегулюванні життям взагалі і людською життєдіяльністю зокрема. Як всезагальний фізичний закон ентропія веде неживий і живий світ до хаосу, безпорядку, а все живе до смерті. Але на певний час і найпростіший організм і людина протидіють цьому. Автори, продовжуючи тему «ентропія і життя» з'ясовують особливості цієї протидії.

**Ключові слова :** ентропія, життя, людина, суспільство.

*Стаття поступила до редакції 03.05.2014; прийнята до друку 15.06.2014.*

Академік В. Л. Гінзбург у ХХІ ст. у своїй Нобелівській лекції назвав тридцять важливих проблем фізики і астрофізики, але особливо виокремив три : 1) питання про зростання ентропії, незворотності і «стріли часу» ; 2) проблема інтерпретації нерелятивістської квантової механіки ; 3) питання редуції живого до неживого, пояснення походження життя і мислення на основі однієї фізики [1, 346]. В середині минулого століття, теж лауреат Нобелівської премії Е. Шредінгер, намагаючись відповісти на питання, що таке життя з точки зору фізики також звертався до ентропії. Чому так важлива ентропія в поясненні життя взагалі і життя людини ? Звернемось до філософського розуміння життя і природничо-наукового.

Метафізичне (філософське) розуміння життя починається з Аристотеля (до нього філософи вважали, що весь Космос одухотворений і розмірковували про природу і динаміку душі). За Аристотелем, існує ієрархія душ – рослинна, тваринна і людська. В людську душу входять як необхідні компоненти рослинна і тваринна душа. У людини розумна душа безсмертна, вічна, як і в Бога. Проблема життя Аристотель пов'язує з ентелехією (активне начало, що перетворює можливість в дійсність), тобто з певною доцільністю і спрямованістю. Матеріаліст Гольбах так визначав життя : «Життя є сукупність рухів, притаманних організованій істоті»[2, 121]. В поняття життя він вводить рух і організацію. На основі розвитку біології філософи-матеріалісти схилились до думки, що життя виникло природним шляхом з неживого і має білкову основу.

Правда, представники «філософії життя» протипоставили себе раціональному природознавству і розглядали життя як похідне від ірраціональної волі (Шопенгауер), як спосіб

духовного буття (Дильтей), як всесвітній творчий порив (Бергсон).

Не знаючи як відповісти на питання «Що таке життя?», біологія зосереджувалась на класифікації рослин і тварин, їх еволюції. Поряд з утвердженням еволюційної теорії Дарвіна, були відкриті елементарна одиниця живого - клітина(М. Шлейден і Т. Шванн) і основні закони спадковості (Г. І. Мендель), але останні годі не набули популярності. На початку ХХ ст. Де Фріз, Корренс, Чермак перевідкрили ці закони спадковості.

Генетика, відкривши закони спадковості змінила методологічний підхід до проблеми життя. Цілісність особини або клітини визначалась сукупністю ознак. В 1927 році російський біолог М. Кольцов висловив гіпотезу про матричний принцип відтворення спадкового матеріалу. Фізик Г. Гамов висуває ідею про наявність генетичного коду. В 30-х роках ХХ ст. інтенсивно вивчають біофізичні і біохімічні процеси в клітинах (М. Тимофіїв-Ресовський, К. Ціммер, М. Дельбрюк). На основі цих досліджень Шредінгер і ставить питання «Що таке життя з точки зору фізики ?», намагаючись розкрити зв'язки гена з макромолекулами на основі розробки квантової теорії.

Фізики Ф. Крік, Р. Франклін і біофізик М. Уілкінс почали вивчати будову ДНК, застосувавши метод електронної мікроскопії. Дж. Уотсон займався визначенням структури ДНК рентгеноструктурним аналізом. Фізик Дж. Бернал і хімік Л. Полінг розробляють проблему кристалографії макромолекул. Нарешті фізики, хіміки, біологи розшифрували будову ДНК, визначили її основні фізичні параметри і ген як макромолекулярна одиниця живого став постійним об'єктом експериментальних досліджень. Розкрили матричний принцип передачі спадкової інформації.

Інтенсивні дослідження генома розкрили вражаючу подібність всіх форм життя, тобто ідентичність генетичного кода практично у всіх живих організмів. Після всіх цих відкриттів філософи і природознавці знову стали ставити питання про сутність життя та його походження. На сьогодні висунуті такі гіпотези про походження життя : 1) креаціонізм (життя створене Богом) ; 2) життя вічне ; 3) самозародження живого із неживого ; 4) життя виникло шляхом біофізичних і біохімічних процесів за певних умов на планеті Земля ; 5) життя виникло шляхом мікро- і макроеволюції. Немало вчених схилиються до думки, що фундаментальною властивістю життя є цілеспрямованість, диспозиційна заданість, телеологічність, тобто аристотелівська ентелехіальність (В. Вернадський, Л. Берг, Ліма-де-Фарія, С. Хайтун).

Але, признаються вчені «знання структури ДНК явно недостатньо, для того, щоб відповісти на питання : що таке життя? З другого боку, саме це відкриття дозволило підійти до розуміння того абсолютного, загальнозначимого, інваріантного, що закладено в кожній живій системі» [3, 401]. Як бачимо проблема життя якби знову переміщується з фізики до метафізики (філософії), бо відкриття ДНК як загальнозначимого, а, отже, інваріантного, абсолютного у філософському пізнавальному плані є визнання апіорного начала і ставить філософську проблему про взаємозв'язок потенціального і актуального.

Шредінгер, приступаючи на основі ентропії з'ясувати деякі нові аспекти життя, бере до уваги таку властивість живого організму як впорядкованість і закономірність поведінки. Нежива матерія (неживі предмети) у певних однорідних умовах перетворюється в інертну масу (рух припиняється із-за тертя, температура стає однорідною завдяки теплопровідності, різниці електричних чи хімічних потенціалів вирівнюється). Цей стан у фізиці називається термодинамічною рівновагою або максимальною ентропією. Живий організм, на відміну, від неживого предмета уникає швидкого переходу в інертний стан рівноваги. Завдяки чому організм уникає ентропії на певний час? Завдяки припливу енергії ззовні, через їжу, пиття, дихання. Але і живий організм безперервно збільшує свою ентропію, виробляє позитивну ентропію і наближається до небезпечного стану максимальної ентропії, тобто до смерті. Він може уникнути цього стану, залишитись живим шляхом постійного вилучення із оточуючого середовища негативної ентропії. Обмін речовин дозволяє організму звільнити себе від тої ентропії, яку змушений виробляти.

Ентропія є вимірювана фізична величина, як довжина стержня чи температура будь-якої точки тіла. Коли, наприклад, розплавляти тверде тіло, то ентропія зростає на величину теплоти плавлення, поділену на температуру при точці плавлення. Речі (неживі і живі) природно спрямовуються до хаотичного стану. Просте спостереження людини засвідчує : книги, папери, побутові речі створюють в

кімнаті хаос, поки ми свідомо не ліквідуємо, не впорядкуємо їх.

Проблема співвідношення негентропії суспільства і ентропії середовища трагічна проблема. «Для формування абсолютного твору необхідно постійне виділення ентропії (безпорядку) із розвиваючої соціальної системи у зовнішнє середовище. Фактично мова йде про те, щоб перетворити іншу частину Всесвіту, образно кажучи, в «гору відпрацьованого шлаку». Це зв'язано з тим, що для утворення структури безконечної складності ... вимагається безконечне поглинання системою негентропії, тобто порядку із оточуючого середовища» [4, 606]. Трагічність в тому, що в одному відношенні живий організм чи людина створюють порядок, а в іншому виникає безпорядок. Як показала синергетика у світі постійно здійснюється взаємоперехід порядку і хаосу. У Всесвіті гравітація та інші сили, константи наводять порядок, у суспільстві – держава, мораль, культура, у індивідуальному житті – життєві установки, цілі, плани, сила волі, самореалізація тощо.

Речі, явища, процеси, які розвиваються прагнуть до максимальної стійкості, а остання реалізується як ріст степеня синтезу порядку і хаосу. Синергетика вивчає структурну стійкість і те, що здійснюється в точці біфуркації описується як відбір на основі стійкості. Для реалізації якоїсь одної біфуркаційної структури необхідні 1) множина варіантів ; 2) внутрішня взаємодія елементів системи ; 3) правила відбору. В процесі взаємодії цих трьох факторів кінцевий результат відбору визначається не якоюсь однією причиною, а рівнодіючою їх всіх. В точці біфуркації ми маємо розгалуження вихідної якості на нові якості. Синергетика вчить також як утворюються ці нові якості. Такі синергетичні знання прикладаються і до проблеми виникнення життя як нової якості матерії, і до людини як нової якості живої матерії (розумність).

Сучасна наука виділяє такі оснорвні ознаки живого : впорядкована ієрархічна структура ; відкритість систем ; здатність реагувати на зовнішні впливи ; здатність запам'ятовувати інформацію ; адаптація до зовнішніх умов ; здатність до зміни та ускладнення ; розмноження ; саморегуляція ; регенерація пошкоджень ; обмін речовиною, енергією, інформацією з оточуючим ; спрямована рухливість ; нерівноважний стан ; автономність ; цілісність. Всі вони якимось чином протидіють ентропії. Чим вище ми піднімаємося в еволюційному розвитку живого ознак чи механізмів таких протидій стає щораз більше. Наприклад, живе на рівні людини може загальмувати реакцію на зовнішні впливи і може випереджувати їх . Людина не завжди миттєво відповідає на зовнішні впливи, стимули. Між зовнішніми стимулюючими впливами і відповіддю-реакцією вклинюється цілий внутрішній світ людини.

Цей внутрішній світ людини може вмщати в собі цілі, програми, плани, моральні правила, релігійні переконання чи звичайні правила етикету інтелігентної людини (на хамство не відповідати тим же). Наприклад, кожна релігія пропонує людині

цілий ряд моральних принципів, які спрямовують людину в напрямку до праведного життя. Християнину варто пам'ятати, що не все залежить від Бога, і не все він вирішує, кожна людина має можливість вибору між добром і злом. Людина відповідальна за свої вчинки. Християнство повчає людину як не збитися з дороги спасіння і найбільш небезпечним вважає самовільний гріх, тобто зло за своїм бажанням, вчинене добровільно.

Сучасний європейський Захід пройнятий секуляризацією. Для масової культури як псевдокультури характерний моральний релятивізм, моральна всюдозволеність, які ведуть до нігілізму. Панують примітивні моделі людини, зокрема, людини споживацької, людини розважальної, яка постійно прагне видовищ (спортивних, мистецьких тощо), забав. Соціологи підраховали, що в Інтернеті число-лорнографічних сайтів зросло з 14 млн. в 1998 році до 260 млн. в 2003 році (ріст на 180 %). Як бачите, живемо по Фрейдю, секс захоплює нас, Падає морально-інтелектуальний рівень людини. Людиною оволодівають руйнівні сили (диявольські як це звучить в християнстві), аморальні норми, свобода від відповідальності.

Людина шукає порятунку не тільки в релігії, але в реально-діючих духовних авторитетах нашого часу. Таким авторитетом сьогодні для нас є, зокрема, мати Тереза. Ось деякі з її повчань : 1. Люди бувають нерозумними, нелогічними й егоїстичними – все одно прощайте їм. 2. Якщо ви вчинили добру справу, а люди звинуватили вас в особистій вигоді – все одно творіть добро. 3. Якщо ви досягли успіху, то у вас буде багато псевдодрузів і відкритих ворогів – все одно домагайтеся успіхів. 4. Якщо ви чесні і відверті, люди намагатимуться обманювати – все одно будьте чесними і відвертими. 5. Добро, яке ви зробили сьогодні, люди забудуть завтра – все одно чиніть добро. 6. Відлітайте людям все найкраще, що у вас є, хоча їм завжди буде всього мало – все одно продовжуйте ділитися з ними всім. Яке прекрасне доповнення до християнських заповідей !

Саме такі моральні настанови гальмують антропологічну і, отже, соціальну ентропію, тобто сходження до особистого чи суспільного безладу, хаосу. Основна перепона людській ентропії – вчинення Добра. В пізнавальному відношенні добро це істина, в аксіологічному – благо.

В науці свої проблеми пов'язані з ентропією. Російський синергетик пише : «Для замкнутої фізичної системи справедливі фундаментальні закони збереження (енергії, імпульсу, моменту імпульсу), які радикально спрощують опис простих систем. Але найголовніше для нас в замкнених системах з дуже великим числом частинок справедливий другий закон (друге начало) термодинаміки, стверджуючи, що ентропія (міра хаосу) з часом зростає або залишається постійною, тобто хаос в замкнутій системі не зменшується, він може тільки зростати, порядок приречений зникнути. Отже, замкнута система не може збільшити свій порядок, замкнутий Всесвіт іде до хаосу – теплової смерті. Усвідомлення цього факту потрясли розуми наукової спільноти

XIX ст., але потім ніби звикли – надто довго ждати»[5, 89]. Справа не у зиканні, а в тому, що Всесвіт в цілому і його окремі фрагменти не є абсолютно замкнутими системами. Кожна річ, кожна система відносно замкнута, відокремлена від сусідніх речей і систем. Немає такої стіни, наприклад, щоб не могло б проникнути нейтрини.

В неживій природі крім незамкнутості існують ще і інші способи протидії ентропії, зокрема, нелінійність, нестійкість, динамічна ієрархічність. Лінійність один із способів розуміння світу, а для математиків і фізиків ідеал простоти. Та виявляється, що світ рухається, розвивається не тільки лінійно, але й нелінійно. Річ, система може відповідати не прямо пропорціонально сумі зовнішнього впливу, суспільний прогрес у світі здійснюється не тільки як перехід від нижчої формації (рабства, феодалізму) до вищої (капіталізму, індустріалізму), але робить хід у бік (соціалізм, фашизм). Стан нестійкості робить систему відкритою, чутливою до зовнішніх впливів, з'являються точки біфуркації, тобто точки росту нового. При взаємодії динамічної ієрархічності (наприклад мікро-і макрорівнів) виникають нові параметри порядку, які протистоять ентропії.

У живої матерії, а тим більше розумної (людина) більше можливостей протидії ентропії, але і більше проблем. Розвиток живого є синтезом порядку і хаосу в напрямку до максимальної стійкості. В цілому матерія, природа самоорганізуються. Живий організм і людина самоорганізуються шляхом відбору потрібного із середовища через внутрішні взаємодії елементів системи (на рівні людини через творчість) і на основі певних законів, правил (для людини це самотворчість). У суспільстві співвідношення сил і принцип боротьби (без якого не має руху вперед) визначається взаємодією з оточенням, активністю людей і попередньою історією даної взаємодії. Отже, детермінізм поєднується з активністю і ми уникаємо фаталізму (все визначено) і аморалізму (все дозволено).

З точки зору потреб та інтересів людини у світі не все задано, не все створено, не все визначено, існує простір для творчості. І людина не тільки вибирає з того, що є, але й створює нове (унікальне, неповторюване), додає до буття щось своє. Так людина розвиває світ, урізноманітнюючи його. До природи вона додала суспільство, ноосферу, техносферу, інформсферу і т.д., почала у світі нову «стрілу часу». Куди вона нас заведе – загадка для нас самих.

Людській діяльності притаманна свобода. Особливо вона проявляється в нових обставинах при прийнятті певного рішення і певної дії. Ці рішення і дії, крім всього іншого (якогось примусу, тиску) залежать і від неповторного начала суб'єктивності, екзистенції, яке зсередини визначає спрямованість діяльності або характер інтерпретації отриманої інформації.

Порядок в суспільстві створюється шляхом безпорядку в природі (екологічні кризи), зміцнення держави часто здійснюється за рахунок загарбання іншої держави чи штучно створеного безпорядку

(як це робить Путін сьогодні щодо України). І проблема полягає в тому, щоб створення порядку в одному місці не вело до безладу в іншому. Для цього треба змінити філософсько-світоглядні установки людини і людства. Скажімо, протилежності приймати не тільки як такі, що повинні боротися, але й примирятися, доповнювати один одного. Ноосфера не повинна «боротися» з біосферою, розвиватися за рахунок її знищення, матеріалізм з ідеалізмом. Розвиток суспільства, зміцнення держави, здійснення різних реформ, модернізацій, трансформацій не повинно здійснюватися за рахунок ущемлення прав і свобод окремої людини. Ми будували соціалізм шляхом обмеження радянської людини у своїх правах і свободах, збіднюючи її матеріально і духовно (нам забороняли читати «буржуазну» літературу, знайомитися з такими «буржуазними» науками як генетика чи кібернетика). Тепер будемо капіталізм в Україні за рахунок зубожіння переважної більшості населення. Кожна реформа, нічого не змінюючи, збагачує багатих (кількість мільярдерів і мільйонерів постійно зростає).

Вихідна суб'єктивність (екзистенція чи душа) проявляється у відношенні до іншого. І потрібно, щоб вона мала відповідальний характер щодо усунення зла і творення добра. Змінюючи щось, треба зберігати позитивні напрацювання попереднього періоду, примножуючи блага. І створювати не просто порядок, а новий порядок, який би піднімав людство вище і вів його вперед. Вільна творчість повинна створювати нову, але кращу необхідність (з більшою кількістю елементів добра).

Людська діяльність має бути софійна (мудра, основана на духовності) і соборна (враховувати як самоцінність цілого, загального так і окремого, одиничного). Йдеться про таку творчу діяльність, яка б зберігала якісну визначеність світу і сприяла б гармонійному його розвитку. Розвиток йде шляхом порушення стійкості, сталості тому людина повинна

добиватися розвиваючої гармонії, а не застиглої, досягнутої раз і назавжди.

Тоталітарні держави досягають порядку шляхом функціонування «гвинтиків». В доброму суспільстві порядок має досягатися не на максимумі реалізації всього, що є в природі і в суспільстві, а на оптимумі, коли враховуються потреби та інтереси всіх, здійснюється взаємоповнення протилежностей чи просто відмінностей. «А це можливо лише при виконанні двох умов : 1) мова може йти тільки про негентронійні тенденції, 2) визнається неминучість *взаємних уступок; відповідальне почуття міри приходить на зміну «героїчної» безмірності*. Іншими словами, самореалізація буде полягати не в злочині (в порушенні міри за рахунок іншого), а у *вчинку*, в якому одночасно реалізується і індивідуальність і зростає цілісність» [6, 100].

Додавання до буття нового чи розкриття його таємниць має свої ризики. Кажуть, давні мислителі застерігали : «не розщепляйте атом», але ми розчепили, поділили і собі на зло. Сьогодні можна запропонувати : не шукайте розумних істот і розумних цивілізацій у Всесвіті, бо можна накликати на себе космічні війни. Глибока думка криється у біблійній притчі : Бог попереджав Адама і Єву – не заглядувати там, де Я вам заборонив. Не послушали і зло швидко прийшло у світ. Зло не можна усунути зі світу остаточно, але зменшити його можна при умові спрямування своєї діяльності на цілісність в собі і поза собою, відчування відповідальності за рішення і вчинки, прагнення до оптимуму, дотримання міри у всьому.

Отже, і неживий, і живий, і розумний світ (людина, суспільство) здатні пригальмувати ентропію. В людській життєдіяльності це пов'язано з релігійними заповідями, моральними принципами, з софійністю і соборністю, з дорогою Добра, Істини, Краси, Справедливості.

- [1] В.Л. Гинзбург, Успехи физических наук. (177) сс. 338-350 (2007).
- [2] Гольбах П.А. Избранные произведения. В 2 т. Т.1./П. Гольбах. – М.: Наука, 1963. – 456 с.
- [3] Реутов В.П., Шехтер А.Н. Как в XX веке физики, химики и биологи отвечали на вопрос: что есть жизнь? /В. Реутов, А. Шехтер //Успехи физических наук. - 2010. - Т. 180. -№4. – С.393-414.
- [4] Бранский В. П. Искусство и философия /В. Бранский // Калининград, 1999. – 623 с.
- [5] Буданов В.Г. О методологии синергетики /В. Буданов // Вопросы философии. -2006. - №6. – С. 79-93.
- [6] Сагатовский В.Н. Социальная синергетика и концепция доопределения бытия/ В. Сагатовский // Философия науки. – 2007. - №6. – С.83-104.

Yo. Tsymbrykevych, N. Freik

## Natural-Philosophical Interpretation Counteract Entropy in the Living World

The article deals with identifying features of living life in relation to the dead and the role of entropy in self-regulation in general and human life in particular vital functions. As a universal law of physics entropy is inanimate and living world in chaos, disorder, and all life to death. But for some time and protozoa and human anti-that. Authors, continuing the theme of "Entropy and Life" clarifies the features of this counter.

**Keywords:** entropy, life, people, society.



## 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: fcss@pu.if.ua, 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).

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.

**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: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@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*

Authors may be receive necessary number of journal at the indicated address.

**Articles should be supplemented with:****At the first page must be write:**

1. PACS or Universal Decimal Classification code. Several comma separated codes are allowed.
2. Title of the paper and name(s) of the author(s).
3. Name of affiliated institution, full address, telephone and fax numbers, email addresses (if available).

**Abstract:** up to 200 words in English and Ukrainian. Before the beginning of the abstract text, one should indicate the paper title, surnames and initials of the all authors in the same language.

**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. С11-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

**АБОНЕМЕНТ** На \_\_\_\_\_ журнал 22938

**„Фізика і хімія твердого тіла”** (індекс видання)

(найменування видання) Кількість комплектів

На 200 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: \_\_\_\_\_  
(поштовий індекс) (адреса)

Кому: \_\_\_\_\_  
(прізвище, ініціали)

ПВ	місце	літер
----	-------	-------

**ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ** На \_\_\_\_\_ журнал 22938

**„Фізика і хімія твердого тіла”** (індекс видання)

(найменування видання) Кількість комплектів

Вартість	переплати		_____ грн коп		Кількість комплектів
	переплати	_____ грн коп	_____ 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
буд.	район
корп.	вулиця
кв.	

прізвище, ініціали

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

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

**Том 15, № 3**  
**Volume 15, № 3**

**Відповідальні за випуск:**

фізико-математичні науки:

доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**

хімічні науки:

доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**

технічні науки:

доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

**Перевірте правильність оформлення передплати!**

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата.  
При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

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

Редактор  
Комп'ютерна верстка

**Соколов О.Л., Юрчишин Л.Д.**  
**Юрчишин Л.Д., Соколов О.Л.**

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

Підписано до друку 10.09.2014 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)