ФХТТ

Фізика і хімія твердого тіла

№ 2
2011
Том 12
Vol.

PCSS

Physics and Chemistry of Solid State

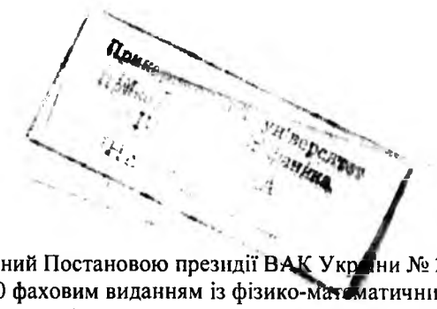
Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Фізико-хімічний інститут
Асоціація „Вчені Прикарпаття"
Люблінський технічний університет (Польща)

Ministry of Education and Science, Youth and Sports of Ukraine
'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
Association "The Scientists of the Precarpathian"
Lublin Technical University (Poland)

ISSN 1729-4428

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE



№ 2
2011
Том 12
Vol.

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, 2010
Фізико-хімічний інститут, 2010

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

Тел.: +380 (342) 59-60-82
Факс.: +380 (3422) 3-15-74
E-mail: fcss@pu.if.ua
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss

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

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

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

Науковий журнал
“Фізика і хімія твердого тіла”

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

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

РЕДАКТОРИ
Миронюк І.Ф. (д.х.н. Івано-Франківськ, Україна)
Остафійчук Б.К. (член-кор. НАНУ, Івано-Франківськ, Україна)
Рувінський М.А. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

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

МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВА МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ
Фреїк Д. (Україна)

РЕДАКТОРИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ
Вуйцік В. (Польща)
Сукач Г. (Україна)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

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

ВІДПОВІДАЛЬНІ СЕКРЕТАРІ
Кланічка В.М. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ)
Соколов О.Л. (Івано-Франківськ)

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР
Юрчишин Л.Д. (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”

EDITORAL BOARD

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

EDITORS
Myronyuk I. (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)
Ostafiychuk B. (Corr.-Member NASU, Ivano-Frankivsk, Ukraine)
Ruvinskiy M. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

EDITORAL BOARD MEMBERS

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

INTERNATIONAL EDITORAL BOARD

INTERNATIONAL EDITOR-IN-CHIEF
Freik D. (Ukraine)

EDITORS OF INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD
Sukach G. (Ukraine)
Wojcik W. (Poland)

INTERNATIONAL EDITORAL BOARD MEMBERS

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

EXECUTIVE SECRETARIS
Klanichka V. (Cand.Phys.-Math.Sci., Ivano-Frankivsk),
Sokolov O. (Ivano-Frankivsk)

TECHNICAL EDITOR
Yurchyshyn L. (Ivano-Frankivsk)

Фізика і хімія твердого тіла
2011. – Т. 12. – № 2

Зміст

Миронюку Івану Федоровичу – проректору з наукової роботи Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника 60 років від дня народження 275

Фізико-математичні науки

Складні шпінельні оксиди як перспективні матеріали електродів літієвих джерел струму *(огляд)* 277
І.М. Гасюк

Електронні властивості вільних ниток пористого кремнію: розрахунок із перших принципів 291
Р. Балабай, О. Тарасова

Структура поверхні природної грані 6H-карбіду кремнію 295
В.А. Одарич

Механізми масопереносу і структуроутворення в алмазовмісній системі при наявності енергетичних бар'єрів 301
М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, О.О. Куракевич, М.В. Супрун, Д.Л. Коростишевський

Високотемпературне розсіювання у легованих кристалах плюмбум телуриду PbTe:Sb(Bi,In) 311
Р.О. Дзумедзей

Дисперсія в стеклах $(GeSe_2)_{1-x}(As_2Se_3)_x$ 317
І.Й. Росола, Н.В. Юркович, Г.Т. Горват

Енергії утворення вакансій у кристалах A^2B^6 322
І.В. Горічок

Фізичні принципи росту товстих структурно досконалих плівок ZnO при магнетронному розпиленні 325
А.І. Євтушенко, В.Й. Лазоренко, Г.В. Лашкарьов, В.А. Карпіна, В.А. Батурин, А.Ю. Карпенко, Л.М. Удовенко

Вплив лазерного випромінювання на процес електроосадження плівок нікелю 332
В.В. Дудкіна, В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко

Фотоіндуковане просвітлення аморфних плівок халькогенідного скла GeS_2 337
М.І. Козак, І.П. Студеняк, В.Ю. Лоя, І.І. Макауз, П.П. Пуга, В.І. Феделеш, А.М. Соломон, В.М. Жихарєв, С.С. Крафчик, В.М. Красилинець

Процеси взасмодії з киснем тонких плівок сполук IV-VI' 342
Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Я.С. Яворський

Дослідження електропровідних харктеристик закристалізованих плівок $REFe_2$ 346
Б.П. Яцишин, С.П. Яцишин, Я.П. Скоробогатий

Осциляції термоелектричних параметрів у квантових ямах станум телуриду 350
Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, Ю.В. Лисюк

Вплив границі розділу на оптичні та люмінесцентні властивості квантових точок сульфіду кадмію у полімері 355
В.А. Сминтина, В.М. Скобеєва, М.В. Малушин

Хімічні науки

Кристалічна, електронна структура та електрокінетичні властивості твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ 359
А.М. Горинь, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, П.К. Стародуб, Н.О. Мельниченко, Ю.К. Горленко

Сплави системи Mo-Si-B 365
І.Ю. Криклива, О.І. Дудка, Хальмаер Мартін

Дослідження термодинамічних функцій фаз, що містять бор системи Fe-B-C 370
Н.Ю. Філоненко

Гомогенні хімічні реакції утворення нітридів деяких перехідних металів у сплавах заліза 374
Л.Є. Ісаєва, І.Ю. Лев

Власні точкові дефекти у плюмбум телуриді на межі області гомогенності 378
Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, М.О. Шевчук, Л.В. Туровська

Особливості хімічного зв'язку телуру 389
А.А. Ащеулов, О.М. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Білинський-Слотило

Кристалохімія точкових дефектів твердих розчинів $ZnSe_xS_{1-x}$ 395
Г.Я. Гургула, В.М. Бойчук, М.П. Вадюк, Н.Д. Фреїк

Температурно-залежна сегрегація домішок у нанокристалах $Y^2SiO_5:Pr^{3+}$ та $Y^2PO_5:Pr^{3+}$ 402
В.В. Семінько, А.О. Масалов, Ю.В. Малюкін

Кристалізація гідрату $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ з водних розчинів H_2O - Na_2CO_3 407
В.Д. Александров, О.Ю. Соболєв

Хімічна взаємодія монокристалів GaAs, GaSb, InAs TA InSb з водними розчинами H_2O_2–HBr 411
І.О. Шелюк, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук, Р.О. Денисюк

Будова та морфологія частинок TiO_2, одержаних рідкофазним гідролізом $TiCl_4$ 416
І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, Л.І. Миронюк

Особливості сорбції води рутильною та анатазною формою нанодисперсного TiO_2 428
І.М. Будзуляк, Л.М. Гуменюк, Р.В. Ільницький, Я.Т. Соловко

Оптичні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних з композитів ZnS-Ge методом CVD 433
В.Ф. Зінченко, Г.І. Кочерба, І.Р. Магунов, О.В. Мозкова, В.П. Соболь, Н.М. Бєлявіна

Область гомогенності та квазіхімія власних точкових дефектів у тонких плівках станум телуриду, вирощених з парової фази 438
В.В. Прокопів (мол.)

Технічні науки

Локалізовані стани електронів у напівпровідниках. II. Експериментальні методи дослідження *(огляд)* 445
Д.М. Фреїк, О.М. Возняк, Т.О. Паращук, В.М. Чобанюк, І.В. Горічок

Очищення металургійного кремнію зонним переплавом з розчинником домішок 455
П.І. Лобода, Ю.П. Стовбун, І.В. Сагайдак, В.В. Болбут

Фізико-хімічні властивості поверхні чавуну, модифікованої кислим оксидуванням 460
О.Д. Соколов, О.В. Маннапова

Структура і властивості титану, отриманого спіканням порошків TiH_2 465
П.І. Лобода, Є.Г. Биба, М.О. Сисоєв, О.С. Гуцу

Модифікування поверхні дрібнорозмірного волочильного інструменту іонами титану, хрому і азоту 470
В.Л. Дзюба, Н.П. Кляхіна, Л.О. Васецька

Вплив температури відпалу на релаксаційні процеси у п'єзокераміці $Pb(Zr,Ti)O_3$ 478
Д.В. Кузенко, В.М. Іщук, А.І. Бажин, М.А. Спірідонов

Вплив термічної та магнітної обробки на антикорозійну стійкість аморфних сплавів $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ 483
О.М. Герцик, М.О. Ковбус, О.А. Єзерська, Т.Г. Переверзєва, Л.М. Беднарська

Вплив колективного ефекту на характеристики високотемпературного тепломасообміну сукупностей поруватих вуглецевих частинок 490
С.Г. Орловська

Про можливості використання акустичного поля для нанесення нанопокриттів 500
Я.І. Лепіх, О.А. Назаренко, О.А. Назаренко

Процеси анодної і катодної поляризації супрамолекулярного ісрархічного ансамблю С<18-краун-ефір-6> та параметри іоністорів на його основ 504
Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак, О.В. Балабан

Трибоповерхневі властивості карбопластика під час тертя та зношування по шорсткій ізотропній металевій поверхні без мащення та в середовищі дистильованої води 508
Л.М. Солтис, Г.О. Сіренко

Біоміметичний підхід в дизайні протизношувальних присадок для екоприйнятних мастильних композицій 517
В.І. Дзюба, Л.І. Коваль, О.Л. Ільницька, В.І. Пехньо

Водень як джерело високотемпературної нестабільності заряду в структурах кремній-на-ізоляторі та польових транзисторах 521
Т.М. Назарова, В.С. Лисенко, О.М. Назаров, В.М. Томашик, Д. Фландре

Персоналії

Миколайчуку Олексію Гордійовичу – до 80 -ти річчя від дня народження 526

Буджаку Ярославу Степановичу – до 80-ти річчя від дня народження 528

Стасюку Зеновію Васильовичу – до 70-ти річчя від дня народження 530

Салію Ярославу Петровичу – до 50-ти річчя від дня народження 533

Інформація

До ювілейної конференції Українського фізичного товариства – 2011 535

Ухвала
XIII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем
(16-21 травня 2011, Івано-Франківськ) 538

Інформація для авторів 541

Physics and Chemistry of Solid State
2011. – V. 12. – N 2

Content

Myronyuk Ivan Fedorovych – 60 275

Physical-Mathematical Sciences

Complex Spinel Oxides as Perspective Electrode Materials of Lithium Power Sources *(Review)* 277
I.M. Gasyuk

Electron Properties of Free-Standing Wires of Porous Silicon: ab Initio Calculation 291
R. Balabai, E. Tarasova

Surface Structure of 6h- Silicon Carbide Natural Face 295
V.A. Odarych

Mechanisms of Mass Transfer and Structure Containing Diamond System in the Presence of Energy Barriers 301
M.O. Bondarenko,V.A. Mechnik, O.O. Kurakevich, M.V. Suprun, D.L. Korostyshevskiy

High Temperature Scattering in Doped Crystals of Lead Telluride PbTe:Sb(Bi,In) 311
R.O. Dzumedzey

Dispersion In $(Gese_2)_{1-x}(As_2se_3)_x$ Glasses 317
I.J. Rosola, N.V. Yurkovych, H.T. Horvat

Energy Formation of Vacancies in the Crystals A^2B^6 322
I.V. Gorichok

The Physical Principles for Growth of Thick High Quality Zno Films at Magnetron Sputtering 325
A. Ievtushenko, V. Lazorenko, G. Lashkarev, V. Karpyna, V. Baturin, A. Karpenko, L. Udovenko

Influence of Laser Radiation on the Process Electrodeposition of Nickel Films 332
V.V Dudkina, V.O. Zabludovskyi, E.P Shtapenko

Photoinduced Bleaching of GeS_2 Chalcogenide Glass Amorphous Films 337
M.I. Kozak, I.P. Studenyak, V.Yu. Loya, I.I. Makauz, P.P. Puga, V.I. Fedelesh, A.M. Solomon, V.M. Zhikharyev, S.S. Krafchik, V.M. Krasilinets

The Processes of Interaction with Oxygen Thin Films of Compounds IV-VI 342
Yu.V. Klanichka, B.S. Dzundza, L.Yo. Mezhylovska, Ya.S. Yavorsky

Investigation of Electroconductivity Properties of Crystallized $REFe_2$ Thin Films 346
B.P. Yatsyshyn, S.P. Yatsyshyn, Ya.P. Skorobogatyj

Oscillations of Thermoelectric Parameters in Quantum Wells of Tin Telluride 350
D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, Yu. V. Lysyuk
Influence of Interface on Optical and Luminescence Properties Cadmium Sulfide Quantum Dot in the Polimer 355
V.A. Smyntyna , V.M. Skobeeva, N.V. Malushin

Chemical Sciences

Crystal, Electronic Structures and Electron Transport Properties of $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ Substitutional Solid Solution 359
A.M. Horyn', Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, P.K. Starodub, N.O. Melnychenko, Yu.K. Gorelenko
Alloys of system Mo-Si-B 365
I.Yu. Kryklyva, O.I. Dudka, Halmaer Marmin
Investigation of Thermodynamic Functions of Phases Containing Boron System Fe-B-C 370
N.Yu. Filonenko
Homogeneous Chemical Reactions of Some Transitive Metals Nitrides Formation in Iron Alloys 374
L.Ye. Issaeva, I.Ye. Lev
Native Point Defects in Lead Telluride on the Edge of the Field Homogeneity 378
D.M. Freik, I.V. Gorichok, M.V. Shevchuk, L.V. Turovska
Peculiarities of The Chemical Bond of Tellurium 389
A.A. Ashcheulov, O.M. Manyk, T.O. Manyk, V.R. Bilynskyj-Slotylo
Crystal Chemistry of Points Defects of the solid solutions $ZnSe_xS_{1-x}$ 395
G.Ya. Gurgula, V.M. Bojchuk, M.P. Vadyuk, N.D. Freik
Temperature-Dependent Segregation of Impurities in Nanocrystals Y_2SiO_5: Pr^{3+} and YPO_4: Pr^{3+} 402
V.V. Seminko, A.O. Masalov, Yu.V. Malyukin
Crystallization $Na_2SO_3 \cdot 10H_2O$ Hydrate from Aqueous Solutions H_2O - Na_2SO_3 407
V.D. Aleksandrov, O.Yu. Sobolev
Chemical Interaction of the GaAs, GaSb, InAs and InSb Single crystals with II_2O_2–HBr Aqueous Solutions 411
I.O. Shelyuk, Z.F. Tomashik, V.M. Tomashik, I.B. Stratiychuk, R.O. Denysyuk
Structure and Morphology of TiO_2 Obtaining by Liquid-Phase $TiCl_4$ Hydrolysis 416
I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, L.I. Myronyuk
The Sorption Water Features of Rutile and Anatase Form of Nanodispersed TiO_2 428
I.M. Budzulyak, L.M. Gumenyuk, R.V. Ilnytskyy, Y.T. Solovko
Optical Properties of The Thin-Film Coatings Obtained from the Zns–Ge Composites by CVD 433
V. F. Zinchenko, G. I. Kocherba, I. R. Magunov, O. V. Mozkova, V. P. Sobol', N. M. Belayavina
Homogeneity Field and Quasychemistry of Own Point Defects in Tin Telluride Thin Films Growing from Vapor Phase 438
V.V. Prokopiv (Jr.)

Technical Sciences

Electrons Lokalized States in Semiconductors. I. Experimental methods of research *(Review)* 445
D.M. Freik, O.M. Voznyak, T.O. Parashchuk, V.M. Chobanyuk, I.V. Gorichok
Purification of Metallurgical Silicon band Remelting to Solvent Impurities 455
P.I. Loboda, Yu.P. Stovbun, I.V. Sahajdak, V.V. Bolbut
Physical-Chemical Properties of Surface of Cast-Iron, Modified by Acid Oxidation 460
A.D. Sokolov, O.V. Mannapova
Structure and Properties of Titanium powder sintered TiH_2 465
P.I. Loboda, Ye.H. Byba, M.O. Sysoyev, O.S. Hucu
Surface Modification Of Fine Drawing Tool By Titanium, Chromium And Nitrogen Ions 470
V.L. Dzyuba, N.A Klyahina, L.A. Vasetskaya
Effect of Annealing Temperature on the Relaxation Process in Piezoceramics $Pb(Zr,Ti)O_3$ 478
D.V. Kuzenko , V.M. Ishchuk, A.I. Bazhin, N.A.Spiridonov
Influence of Termal and Magnetic Treatment on Slushing Resistance of Amorphous Alloys $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ and $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ 483
O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, O.A. Yezerska, L.M. Bednarska, T.G. Pereverzeva
Carbon Particles Suspension High Temperature Heat Transfer with Account of Collective Effect 490
S.G. Orlovska
About an Opportunity Acoustic Field Use for Nanocoating Drawing 500
Ya.I. Lepikh, O.A. Nazarenko, O.A. Nazarenko
Anode and Cathode Polaryzion Processes of Supramolecular Hierarhic Ensemble C<18-Crown-Ether-6> and Ionistor Parameters on its Base 504
B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, O.V. Balaban
Tribosurface Properties of Carbonplastic in Friction and Wear on Rough Isotropic Metal Surface without Lubrication and in Distilled Water 508
L.M. Soltys, H.O. Sirenko
Biomimetic Approach to the Design of Antiwear Additives To Eco-Friendly Lubricating Compositions 517
V.I. Dzyuba, L.I. Koval, O.L. Ilnitska, V.I. Pekhnyo
Hydrogen as a Source of High-Temperature Charge Instability in Silicon-on-Insulator Structures and Field Effect Transistors 521
T.M. Nazarova, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, V.M. Tomashik, D. Flandre

Personnel

Mykolaychuk Oleksiy Gordiyovych – 80 526
Budzhak Yaroslav Stepanovych – 80 528
Stasyuk Zenoviy Vasylyovych – 70 530
Saliy Yaroslav Petrovysh – 50 533

Information

For the Jubilee Conference of the Ukrainian Physical Society – 2011 535
Approval 538
of the XIII International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems
(Ivano-Frankivsk, May 16-21, 2011)
Information for Authors 541

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т.12, №2 (2011) С. 275-276

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V.12, №2 (2011) P. 275-276
ISSN 1729-4428

Миронюку Івану Федоровичу

проректору з наукової роботи
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника,
лауреату державних премій України в галузі науки і техніки,
доктору хімічних наук,
члену редакційної колегії журналу «Фізика і хімія твердого тіла»,
члену організаційного комітету Міжнародних конференцій з фізики і технології тонких плівок та наносистем

60

Вельмишановний Іване Федоровичу!

Прийміть наші найщиріші побажання міцного здоров'я, особистого щастя, невичерпної енергії і наснаги у всіх Ваших добрих справах. Хай у Вашому домі завжди панують мир і злагода, у серці – доброта, а у справах – мудрість та виваженість. Нехай доля і надалі буде прихильною до Вас, даруючи радість життя, удачу, вірних і надійних друзів!

Редакційна колегія.

Миронюк Іван Федорович

Народився на Івано-Франківщині у 1951 році в с. Котиківка, що поблизу міста Городенка. Батько, Федір Іванович, та мати, Ганна Степанівна, працювали у місцевому радгоспі.

Навчався у восьмирічні школі №2 м. Городенки, після закінчення якої вступив у 1966 році до Львівського технікуму промислової автоматики. Після закінчення технікуму, крім «червоного» диплома техніка-електрика, отримав рекомендацію до вступу у вищий навчальний заклад. З 1970 до 1975 року навчався на фізичному факультеті Чернівецького державного університету. Здобувши вищу освіту, працював інженером на Калуському хіміко-металургійному комбінаті.

Свою наукову діяльність І.Ф.Миронюк розпочав, працюючи начальником лабораторії дослідного виробництва Інституту фізичної хімії АН УРСР в м. Калуші. На вказаній посаді він керував розробкою низки прикладних госпдоговірних тем на замовлення підприємств народного господарства та міністерства оборонної промисловості СРСР. Під його керівництвом створена технологія одержання жаростійкої теплоізоляції за програмою «Буран». Розроблені каталізатори для допалювання відхідних газів ТЕЦ і газокомпресорних станцій у вигляді стільникової кераміки, нові лікарські засоби адсорбційної дії серії «Силлард» (для аплікаційного та ентерального застосування).

Запропоновані І.Ф.Миронюком суспензійні засоби на основі метилаеросилу знайшли застосування для очищення поверхні транспортних засобів від радіонуклідів під час ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС, починаючи з червня 1986 року. Ним вперше досліджений процес термостимульованої коалисценції наночастинок пірогенного кремнезему в температурному інтервалі 600-1300°С. Виявлено каталітичну дію на зазначений процес адсорбованих форм води та структурних гідроксильних груп. Встановлені основні закономірності концентрування наночастинок пірогенного кремнезему в повітряному та рідких дисперсійних середовищах різної полярності.

За його участю розроблені і впроваджені в практику препарати адсорбційної дії для очистки харчових напоїв. Для інтенсифікації процесу освітлення соків та виноматеріалів створені флотуючі адсорбенти на основі гідрофільних та гідрофобних аеросилів.

У 1987 році І.Ф. Миронюк організовує й очолює відділ нових матеріалів радіотехнічного призначення при Особливому конструкторсько-технологічному бюро Інституту хімії поверхні АН УРСР.

За період роботи на посаді завідувача відділу під його керівництвом створено низку наукових розробок, що стосуються технології одержання електропровідникової кварцевої кераміки, наповнених полімерів, ефективних матеріалів для поглинання електромагнітного випромінювання.

Працюючи з 1993 року директором Дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні НАН України, І.Ф.Миронюк активно досліджує хімічні процеси, що мають місце при пірогенному синтезі нанодисперсного діоксиду кремнію. Вперше йому вдалося з'ясувати, що самоорганізація вихорів різного просторово-часового масштабу в полум'ї впливає на перебіг конденсаційних процесів. Каскадний процес трансформації великих вихорів у малі відповідальний як за створення в полум'ї первинних частинок, так і агломератів.

Зроблений важливий для практики висновок: для запобігання утворення вторинних коагуляційних структур (агрегатів) синтез SiO_2 необхідно проводити з використанням багатоструменевих пальникових пристроїв при низькій швидкості витікання реакційної суміші.

У 2001 році в Інституті хімії поверхні НАН України захистив докторську дисертацію на тему «Наукові основи керованого синтезу пірогенного кремнезему та його фізико-хімічні властивості».

З лютого 2005 року працює на посадах проректора з наукової роботи Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, завідувача кафедри органічної та аналітичної хімії Інституту природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Під його науковим керівництвом ведуться дослідження, спрямовані на створення пристроїв генерування і накопичення електричної енергії нового покоління на основі нанодисперсних матеріалів з використанням інтеркаляційних технологій. Створені джерела живлення і накопичувачі електричної енергії за воїми питомими енергетичними параметрами в 1,5-4 рази перевищують відомі світові аналоги.

Миронюк І.ф. є автором понад 200 наукових публікацій, заступником голови спеціалізованої вченої ради із захисту дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук, а також член спеціалізованої вченої ради із захисту дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора (кандидата) фізико-математичних наук в Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника.

Наукові здобутки Миронюка І.Ф. відзначені Державною премією України в галузі науки і техніки за 1992 рік.

Спільно з колегами-краєзавцями І.Ф. Миронюк також є автором ряду гуманітарно-просвітницьких видань з питань краєзнавства та популяризації Прикарпаття.

З роси і з води Вам, дорогий Іване Федоровичу!

Друзі, колеги.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, №2 (2011) С. 277-290

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 277-290

УДК 666.762.3:537.34.3/4

ISSN 1729-4428

І.М. Гасюк

Складні шпінельні оксиди як перспективні матеріали електродів літієвих джерел струму
(огляд)

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м.Івано-Франківськ , email: gasyukim@pu.if.ua, тел: +(0342) 59-60-00

Проведено аналіз літературних даних щодо використання складних оксидних матеріалів із шпінельною структурою у ролі електродно-активних елементів літієвих джерел струму. Окремо розглянуті анодні та катодні підсистеми пристроїв, зосереджено увагу на механізмах інтеркаляції-деінтеркаляції літію у кристалічну гратку шпінелі з позицій фазових трансформацій. Описано як широко досліджені літій-марганцеві та літій-титанові оксиди-шпінеліди, так і новітні матеріали на основі літій-залізної шпінелі та оксиди-ванадати, окреслено перспективи їх вивчення . На прикладі проаналізованих систем обговорені можливі способи модифікації та подальшого вдосконалення шпінельних структур для їх електрохімічного застосування.

Ключові слова: літієве джерело струму, шпінель, електрод,

Стаття поступила до редакції 12.12.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Зміст

Вступ
1. Літій-титанова шпінель
2. Літій-марганцева шпінель
3. Літій-кобальтова та літій-залізна шпінелі
4. Інші електродні матеріали із структурою шпінелі
Висновки
Література

Вступ

Підвищення експлуатаційних характеристик літієвих джерел струму (ЛДС) з моменту початку їх промислового виробництва та експлуатації (приблизно з 1992р.) становить 35-40 %. Це стало результатом проведених у всьому світі інтенсивних досліджень можливостей створення нових і удосконалення існуючих електродних матеріалів та електролітів. При цьому зусилля науковців спрямовані на вирішення ряду практичних задач [[1]]:

- підвищення питомих ємнісних і енергетичних характеристик ЛДС;
- зниження незворотної ємності літій-іонних акумуляторів (ЛІА) у першому циклі заряду-розряду;
- зниження деградації характеристик джерела у процесі циклювання і зберігання ЛІА, у першу чергу, в агресивних середовищах та за підвищених температур;
- покращення експлуатаційних параметрів ЛДС за понижених температур;
- зниження собівартості джерел струму;
- підвищення пожежо- і вибухобезпечності;
- зниження екологічної небезпеки.

Високі ємнісні та енергетичні характерристики ЛДС у порівнянні із традиційними хімічними джерелами струму забезпечуються, в першу чергу, процесом інтеркаляції (чи деінтеркаляції) іонів літію у кристалічну структуру матеріалу-"господаря", яким може служити, у принципі, будь-яка твердотільна система, кристалічна гратка якої передбачає існування зв'язаних пустот – "гостьових" позицій для

впровадження літію без зміни просторової симетрії матеріалу-"господаря" [[2]]. Крім того, катод-анодна пара речовин повинна забезпечувати високу, чи принаймні, достатню різницю потенціалів, що забезпечує протікання електрохімічної реакції за участю перенесеного літію. Зважаючи на виключну складність теоретичного опису процесів інтеркаляції-деінтеркаляції літію у шаруваті, канальні чи тримірні структури, більшість робіт з підбору катод-електродної пари та апротонного електроліту, що забезпечує роботу первинного ЛДС чи ЛІА, залишаються суто емпіричними. Результати таких досліджень репрезентовані у сотнях статтей, патентів, монографій і регулярних оглядів, наприклад [[1]-[7]]. У таких роботах, як правило, проводиться детальний аналіз існуючих систем, які вико ристовуються чи мають перспективу використання у ролі анодів, катодів чи електролітів ЛДС, аналізуються шляхи вдосконалення цих систем, можливості їх модифікації. Біля 90% публікацій цієї тематики, що виходять щорічно, присвячені саме дослідженню електродних матеріалів ЛДС.

Основними мотивами відмови від використання у ролі аноду металічного літію та пошуку літійнасиченого інтеркалату з низьким потенціалом відносно Li/Li^+ є пожежо- та вибухонебезпечність елементів із літієвим анодом [[8]] та зниження експлуатаційних характеристик пристрою за рахунок формування пасиваційних шарів на поверхні металічного літію у процесі експлуатації ЛІА [[9]]. Традиційно проблема у значній мірі вирішується шляхом використання літій-інтеркальованих вуглецевих та графітових матеріалів, літієвих сплавів, насичених літієм структур на основі олова Au_6Sn_5, FeSn, SnSb, Ni_3Sn та ін.[[1]; [8]; [9]].

Теоретична ємність кремнію (для інтеркаляту Si_5Li_{22} вона складає 4199 мА·год/г) робить перспективним використання цієї речовини у різних модифікаціях (мікро- та нанопорошки, дисперго ваний кремній у активній чи неактивній матриці, тонкоплівочний кремній) [[10]]. Проте висока вартість виготовлення кремнієвих систем нівелює його потенційні експлуатаційні характеристики у плані комерційного виробництва таких анодів.

Підвищення робочої напруги елемента струму, його питомих ємнісних і енергетичних характеристик є причиною пошуку і вдосконалення матеріалів, що можуть служити катодом як первинних джерел, так і акумуляторів струму. В ролі активного матеріалу позитивного електроду за період розвитку ЛІА інтенсивно досліджувались $LiCoO_2$, $LiNiO_2$. Переваги та недоліки цих матеріалів, їх структура та властивості, методи синтезу детально розглянуті у багатьох статтях та оглядах, напр., [[11]]. Ці системи володіють високою номінальною напругою відносно Li/Li^+, достатньо пологою розрядною кривою, задовільною ефективністю заряд-розрядних процесів, доброю ємністю і цикльованістю [[12]]. Елементи та батареї на основі літійованих кобальтитів та нікелатів мають прийнятний саморозряд, а самі речовини легко синтезуються у промислових масштабах. Це пояснює найбільш широке використання різними виробниками саме кобальтиту літію $LiCoO_2$, що забезпечує зворотну ємність додатних електродів 135-150 мА·год/г при циклюванні в діапазоні напруг 2,5-4,3 В. Сучасні дослідження $LiCoO_2$, спрямовані на покращення експлуатаційних характеристик, полягають у розробці різних методів синтезу, легування та мультилегування іонами, модифікацію шляхом нанесення поверхневих покриттів і т.п., що дозволило, поряд з кобальтитом літію, вико ристовувати і кобальт-заміщені літій-нікелеві оксиди [[13]]. Шарувата структура таких систем є основною причиною їх придатності для використання в літій-іонних електрохімічних системах.

Незважаючи на комерційний успіх, катоди на основі оксидів кобальту мають два суттєві недоліки [[3]]:

1) кобальт є дорогим і дуже токсичним, а отже, постає проблема високої вартості та безпечної утилізації джерела струму;

2) приблизно тільки половина іонів літію може бути деінтеркальована із оксиду кобальту без втрати кисню та окислення електроліту, що спричиняє небезпеку вибуху для батарей великих типорозмірів.

Активні пошуки способів стабілізації структури кобальтиту літію у процесах заряду-розряду елемента привели до певних суттєвих успіхів, але в цілому вони не вирішують всього кола окреслених проблем.

В останні кілька років увагу дослідників катодних і анодних матеріалів ЛІА привернули складні оксиди, які кристалізуються у структуру типу прямої (просторова група Fd3m) або оберненої ($Fd\bar{3}m$) шпінелі. Завдяки своїй будові та наявній сітці незаповнених октаедрично- та тетраедрично-скоординованих позицій (рис.1), високій стабільності при значних ступенях нестехіометрії ці речовини є

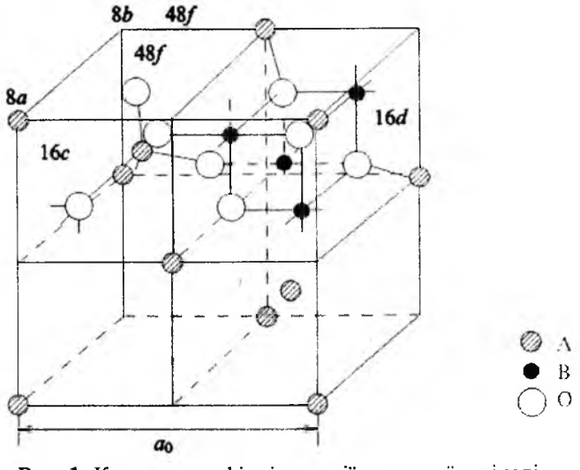


Рис. 1. Кристалографічні позиції оксидної шпінелі AB_2O_4.

перспективними матеріалами для інтеркаляції та деінтеркаляції літію, а незліченно можливі комбінації іонів заміщення (завдяки чому шпінельні оксиди

названо фазами змінного складу) дозволяють створити речовину з необхідним потенціалом відносно Li/Li^+ та використовувати її як у катодній, так і у анодній підсистемі літій-іонного акумулятора.

У представленій оглядовій статті зроблено спробу аналізу використання складних шпінельних оксидів у ролі катодних та анодних матриць літієвих джерел струму.

I. Літій-титанова шпінель

Однією з найбільш суттєвих переваг використання літій-титанової шпінелі $Li_4Ti_5O_{12}$ як анодної підсистеми ЛІА у порівнянні із широко-застосовуваними вуглецевими анодними матеріалами є її унікально високі швидкісні можливості при циклюванні та висока стабільність у процесах заряду-розряду [[14]-[17]]. У вихідному складі низька питома ємність і висока ціна не дозволяють цьому матеріалу повноцінно конкурувати з вуглецем при виробництві ЛІА, проте кількість літію в таких структурах може зворотно варіюватися у широких межах без суттєвої зміни кристалічної структури [[14]; [15]]. Особливості розподілу катіонів за підгратками, розміри каналів іонного переносу визначають величину високої літієвої провідності, а можливість впроваджевати іони різних металів або застосовувати різноманітні синтезні методи для керування морфологією частинок дозволяють оптимізувати склад і електрохімічні властивості літієвого титанату.

Електродний потенціал $Li_4Ti_5O_{12}$ відносно Li/Li^+ складає величину 1,55 В [[14]], що дозволяє реалізувати у парі з катодом $LiCoPO_4$ електрохімічну систему з напругою відкритого кола 5 В [[15]], з катодом $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, $LiFePO_4$ - 3,5 В [[16]; [17]]. Запропонований електрохімічний процес на аноді можна описати рівнянням

$$Li_4Ti_5O_{12} + 3Li^+ + 3e \leftrightarrow Li_7Ti_5O_{12},$$

$$U = -1,5\ V.$$

Циклічні вольтамерометричні дослідження [[14]] показують наявність тільки одного електрохімічного піку, що свідчить про інтеркаляцію-деінтеркаляцію іонів літію у однорідні кристалографічні позиції. У роботі [[18]] запропоновано механізм впровадження літію, згідно якого у процесах інтеркаляції-деінтер-каляції задіяні незаповнені 8a- (тетраедричні) позиції з енергією активації іонної провідності 0,4 еВ.

Синтез за схемою золь-гель технології [[19]] дозволив отримати однофазну літій-титанову шпінель з майже рівномірним розподілом частинок за розміром, що визначає високу (10 $м^2/г$) питому поверхню матеріалу. На противагу [[18]], у роботі стверджується, що інтеркаляційна ємність матеріалу забезпечується кількістю незаповнених октаедричних позицій, при цьому коефіцієнт дифузії літію в матеріалі складає біля $2 \cdot 10^{-8}$ $см^2 \cdot с^{-1}$, а електрично стимульована інтеркаляція-деінтеркаляція літію здійснюється за схемою

$$Li^{8a}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]^{16d}O_4 + e^- + Li^+ \leftrightarrow [Li_2]^{16c}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]^{16d}O_4$$

де 8a-, 16d- та 16c- індексами позначено відповідно тетраедричні, заповнені октаедричні та вільні октаедричні позиції. У результаті впровадження максимально можливої кількості літію у титанову шпінель утворюється щільноупакована гратка типу кам'яної солі. Такий підхід дає змогу пояснити високу питому ємність матеріалу [[14]; [17]], що складає величину 173 мА·год/г і є близькою до теоретичного значення.

Залежність електродних характеристик літій-титанової оксидної шпінелі від розміру та морфології частинок матеріалу [[20]] дозволяє зробити висновки про те, що участь у інтеркаляційних процесах бере тільки частина об'єму зерен на їх поверхні. Так, у [[21]] показано, що потенційна ємність майже монорозмірних (350 нм) $Li_4Ti_5O_{12}$ є вищою, ніж аналогічний параметр частинок розміром 700 нм (148 мА·год/г і 133 мА·год/г відповідно) У поєднанні з катодом із $LiMn_2O_4$ та твердим полімерним електро-літом [[22]] вдалося отримати високоефективне дже-рело на основі механоактивованого аноду $Li_4Ti_5O_{12}$. Ємність такої системи досягає значень 150 мА·год/г. У роботі [[23]] для високооднорідних частинок літій-титанової шпінелі з розміром ~200 нм спостерігали зменшення питомої ємності від 171 до 150 мА·год/г у процесі перших 35 циклів розряду за густини струму 0,5 $мА/см^2$. Значна кількість досліджень [[24]; [25] та ін.] підтверджують значення робочої напруги ~ 1,8 В комірок на основі літій-марганцевої та літій-титанової шпінелей та середню питому ємність ~ 150 мА·год/г анодного матеріалу. При цьому структурні дослідження інтеркальованої та деінтеркальованої шпінелі $Li_4Ti_5O_{12}$ свідчать про незначну (<1%) зміну об'єму гратки у процесах електрохімічного впровадження літію.

Значного підвищення ємності анодних підсистем літій-іонних акумуляторів вдалося досягнути шляхом створення композитного матеріалу $Li_4Ti_5O_{12} - SnO_2$ [[26]]. Поверхня частинок літієвого титанату покривалася SnO_2 методом напилення. Розрядна ємність при цьому підвищувалась до аномального значення 471 мА·год/г, а зворотна ємність складала 236 мА·год/г після 16 циклів розряду. Кінетичні характеристики електродів ЛДС розглядалися авторами [[20]]. Для літій-титанової шпінелі електрохімічними, імпедансними та гальваностатичними методами було показано, що швидкість процесів заряд-розряду систем змішаної (іонної та електронної) провідності напряму залежить від ефективності електронного переносу. Високі значення електронної провідності дозволяють уникнути незворотних фазових перетворень у процесах інтеркаляції-деінтеркаляції літію. Такий механізм, очевидно, має місце і при поверхневій модифікації нанодисперсного літієвого титанату

[[26]]. Електронна провідність $Li_4Ti_5O_{12}$ є значно нижчою, ніж катодного матеріалу на основі кобальтиту літію чи літій-марганцевої шпінелі, що визначає задачу збільшення провідних властивостей матеріалу шляхом створення композитів чи легуванням. Неізовалентне заміщення іонів Ti^{4+} на Fe^{3+} у шпінелі [[27]; [28]] дозволяє збільшити електронну складову провідності з 10^{-8} См/см до $2\cdot10^{-3}$ См/см , і таким чином, зробити матеріал більш перспективним у застосуванні.

На даний час інформація про інші шпінелеподібні матеріали з низьким електричним потенціалом відносно Li/Li^+ у літературі відсутня. За виключенням літієвого титанату, дослідження в цьому напрямі стосуються в основному матеріалів катодних підсистем ЛДС.

II. Літій-марганцева шпінель

В останні роки появилась значна кількість робіт із використанням у ролі катодних матеріалів складних літійованих оксидів марганцю. Фазова діаграма стану системи Li – Mn -O (рис.2) [[5]; [6]]

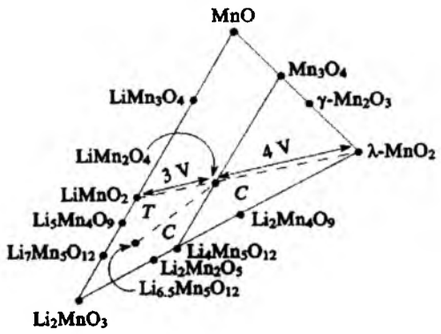


Рис. 2. Фрагмент ізотермічного перерізу фазовоїдіаграми потрійної системи Li-Mn-O [[6]].

містить широку концентраційну ділянку фаз, придатних до зворотної інтеркаляції літію. У ряді оксидів λ-MnO_2 – $LiMn_2O_4$ – $LiMnO_2$ – $Li_7Mn_5O_{12}$ всі фази мають шпінельну структуру з кубічною сингонією. Їх розряд у комірках з літієвим анодом відповідає області напруг ~3-4 В і питомій ємності 110-140 мА·год/г .

Найдетальніше вивчені процеси в електрохімічній комірці Li –органічний розчин електроліту – $Li_xMn_2O_4$. При x = 1 у випадку нормальної шпінелі літій може заповнювати як тетраедричні, так і октаедричні пустоти. У структуру інтеркалюється принаймні ще один атом літію на формульну одиницю. Алмазоподібна сітка порожнин шпінельної структури, утворена із дотичних гранями окта- та тетрапустот, частина з яких є незаповненою, дозволяє літію переміщатися у всіх трьох напрямках. Проте навіть за відсутності кінетичних ускладнень існує певна геометрична "ієрархія" порожнин шпінелі [[3]], що передбачає немонотонні зміни розрядних характеристик катодів на їх основі. Експериментально та теоретично [[29]-[32] та ін.] доведено, що літій інтеркалюється у $Li_xMn_2O_4$ за двоступінчатим механізмом: спостерігаються плато на розрядних кривих комірки з літієвим анодом при напругах ≈ 4 В і ≈ 3 В. Як показано у [[29]], перше плато зумовлено впровадженням іонів літію у тетраедричні (8a-) порожнини шпінельної структури. При x≥1 починається міграція іонів літію з тетрапозицій в октапозиції, що призводить до утворення фази $Li_2[Mn_2]O_4$ з пониженням симетрії вихідної структури до тетрагональної і незворотного зменшення початкової ємності електроду. Асиметричні зміни параметрів елементарної комірки при інтеркаляції приводить до руйнування шпінелі. Проте в рамках фазової діаграми рис.2 можливе використання шпінелеподібного $Li_{4+x}Mn_5O_{12}$, інтеркаляція-деінтеркаляція якого супроводжується ізотропним розширенням-стиском кубічної гратки, і відповідно, ця матриця є стабільним перспективним матеріалом ЛДС.

Таким чином, проблеми використання літій-марганцевих шпінелей у ролі катодних матриць ЛДС обумовлені двома факторами:

1) ступінчатий характер розрядної кривої;

2) незворотні зменшення ємності катоду при циклюванні.

Крім суто геометричних факторів, що погіршують катодні характеристики $LiMn_2O_4$, автори [[29]] вказують на досить високу розчинність Mn в електроліті, прояв ефекту Яна-Теллера [[30]], пов'язаний з існуванням іонів Mn у різних валентних станах, нестабільність електроліту на органічній основі за високих потенціалів [[31]] та ін.

Методи, що застосовуються для оптимізації структури літій-марганцевої шпінелі при інтеркаляції, умовно можна розділити на два класи:

1) стабілізація структури шляхом синтезного катіонного [[32] - [51]] та аніонного [[51]; [52]] заміщення;

2) використання різноманітних методів синтезу для отримання оптимальної морфології матеріалу за умови контрольованої дефектності [[30]; [44]; [45]; [53]].

У більш ранніх роботах показано, що заміщення частини іонів марганцю в $LiMn_2O_4$ на Li [[32]], Ni [[33]], Co [[34]], Fe [[35]], Zn [[36]], Cl [[37]], Ca [[38]], Ti, Mg[[39]], Cu [[40]], Al [[41]] дозволяє поліпшити циклічність процесів заряду-розряду і знизити втрати оборотної ємності катоду. З точки зору концепції електронної стабілізації ефекти ізо- та гетеровалентного заміщення можна пояснити з наступних позицій. У високодефектній λ-MnO_2 із структурою нормальної шпінелі $[]_\lambda[Mn_2]O_4$ катіони Mn^{4+} скоординовані октаедричними полем лігандів. Зона провідності включає три вироджені t_{2g}-орбіталі, кожна з яких заповнена одним незв'язуючим d-електроном, що робить цю шпінелеподібну структуру оптимально електронно стабілізованою.

При заповненні 8a-вакансій до x = 1 літієм можливе Ян-Теллерівське спотворення із зниженням симетрії. Обернена шпінель передбачає існування марганцю в тетрапозиціях, інтеркаляція здійснюється при заповненні вищих електронних рівнів матриці, тому циклювання оберненої шпінельної структури з високим вмістом катіонів Mn^{3+} також супроводжуватиметься фазовим переходом: у проміжному типі шпінелі іони Mn^{3+} і Mn^{4+} невпорядковані за 8a- та 16c- позиціями, процес інтеркаляції може здійснюватись завдяки статистичному розподілу катіонів із згладженою формою розрядної кривої. Таким чином, ефекти "згладжування" спостерігаються для матеріалу з дефектною структурою оберненої шпінелі, в якій концентрація Mn^{4+} є максимальною.

У роботі [[4]3] спостерігається згладжування розрядних кривих та висока відтворюваність аж до 80-го циклу заряд-розряду при частковому заміщенні Mn на Co або CoAl, при цьому коефіцієнт дифузії літію зростає до 10^{-10}-10^{-9} $см^2/с$.

Застосування двохстадійного твердофазного процесу синтезу з використанням методу розплаву-насичення дозволило синтезувати надлітійовані доповані Cr катодні матеріали [[43]] з розміром частинок 1-2 нм. Показано, що надлишок літію понад стехіометричний вміст, що не перевищує 0,2 формульні одиниці, може бути використаний для компенсації незворотної ємності, а заміщення частини (до 0,5) атомів марганцю хромом сприяє збереженню цілісності структури у процесі циклювання. Вплив надстехіометричного літію зазначено також у [[44]], де виміряна ширина «робочої зони» розрядної кривої розширюється. Як зазначалось вище, стабілізація електронної структури здійснюється за умови високої іонної провідності матеріалу. Так, незначні заміщення $Mn^{4+} \rightarrow Mg^{2+}$ у системі $LiMg_yMn_{2-y}O_4$ ($y \leq 1,5$) дозволили отримати вищі значення питомої ємності і збереження 88% зворотних характеристик до 70-циклу роботи. При цьому для системи з y = 0,1 коефіцієнт дифузії Li зростає до 10^{-8} $см^2/с$, що майже на три порядки вище за відповідний показник для чистої літій-марганцевої шпінелі, а параметри імпедансних спектрів комірки змінюються у процесах заряду і розряду монотонно, що підтверджує одноплатовість заряд-розрядної характеристики.

При частковому допіюванні $LiMn_2O_4$ атомами Cu [[45]] спостерігається згладжування максимумів циклічних вольтамперограм комірок з літієвим анодом, а зростання заміщення до 0,16 іонів міді на формульну одиницю практично стабілізує вольт-амперну характеристику комірки аж до 100-го циклу. Показово, що при такому заміщенні зростає коефіцієнт дифузії літію і знижується опір подвійного шару на межі катод-електроліт навіть при зменшенні сталої гратки, що, найімовірніше, пов'язано із стабілізацією валентного стану марганцю та перерозподілом його за підгратками. На користь позитивного впливу ефекту статистичності у розподілі катіонів служить [[44]] дослідження результатів механохімічного синтезу мідь-заміщених шпінелей: в результаті розмелювання у кульовому млині розрядна крива стає більш пологою, проте сумарна зворотна ємність матеріалу зменшується. Збільшення кількості допійованої міді у [[44]] в порівнянні з [[45]] > 0,16 на формульну одиницю погіршує показники ємності матеріалу катоду. Заміщення іонами Co [[44]] та Ni [[46]], поряд з надстехіометричним вмістом літію, показують, що катоди, заміщені Co, втрачають кисень із гратки за рахунок взаємодії з електролітом у зарядженому стані, тоді як системи $LiMn_{2-y}Ni_yO_4$ мають відмінну хімічну стійкість за рахунок взаємного розташування $Ni^{3+/4+}$ по відношенню до верхньої частини 2p-зони O^{2-}. Систематичне дослідження заміщень $LiMn_2O_4$ іонами Cr, Fe, Co, Ni і Cu дало б змогу виявити оптимальні склади катодів для літій-іонних акумуляторів, що працюють у діапазоні 4,5-5 В.

Заміщення марганцю у літій-марганцевій шпінелі на Fe [[47]] або Fe+Co [[48]] розглядається як варіант підвищення потенціалу шпінелі відносно Li/Li^+ і створення катоду джерела струму з вищою робочою напругою. Для систем $LiFe_yMn_{2-y}O_4$ (y<0,6) показано існування дискретних рівнів напруги електрохімічної реакції при 4 та 5 В з теоретичною ємністю 148 мА·год/г . Проте виявлена у роботі [[47]] мессбауерівським методом наявність низькостінового Fe^{4+} стану іонів заліза є суперечливою через малу імовірність існування у структурі шпінелі іонів заліза в такому стані. Пропонується ступінчаста модель заповнення кристалографічних позицій інтеркальованими іонами Li^+ , згідно якої розрядній напрузі 5 В відповідають переходи іонних комплексів у октапозиціях FeO_6^{9-}/FeO_6^{8-}, а напруга 4 В пов'язана з відповідними переходами октаедрично скоординованого комплексу MnO_6^{9-}/MnO_6^{8-}. При комплексному заміщенні Fe+Co у структурі літій- марганцевої шпінелі [[48]] іони Fe і Co частково локалізуються у 8a-позиціях, що приводить до розвпорядкування в октапідгратці і деформації елементарної комірки внаслідок різних довжин зв'язків Fe–O та Co–O. Система $LiCoMnO_4$ характеризується покращеною у порівнянні з $LiFe_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ цикльованістю. Спроби стабілізувати структуру літій-марганцевої шпінелі при допомозі допіювання малими дозами рідкісноземельних катіонів робилися авторами [[49]; [50]]. Дослідження нестехіометричних шпінельних катодів $Li_xMn_{1,93}Y_{0,02}O_4$ [[29]], отриманих методом осадження з літієвого ацетату марганцю, Y_2O_3 та лимонної кислоти, показують початкові значення розрядної ємності 126 мА·год/г і втрати ємності ~6% після 50-ти циклів заряд-розряду. Зростання дози легування до 0,04 погіршує ємнісні характеристики (105 мА·год/г), але при цьому втрати ємності зменшуються приблизно до 3% після 50-ти циклів роботи джерела. Автори пов'язують такі ефекти із стабілізацією структури в ході інтеркаляційних процесів із зростанням довжини зв'язку Y(III)-0 у порівнянні з Mn(III)-0 у допійованій шпінелі, а отже, зменшенням відносної деформації гратки за рахунок

інтеркальованого літію. Проте в роботі не проводяться дослідження дифузійних процесів і процесів перенесення заряду високодефектній структурі. Незважаючи на стабілізацію шпінельної фази, крива розряду залишається двоступінчатою: розрядні ділянки не є горизонтальними і складають середні напруги ~4,4 В та 3,5 В. У роботі [[50]] використано комплексне легування малими кількостями іонів Co та Gd. Нестехіометрична шпінельна фаза $Li_{1,15}Mn_{1,96}Co_{0,03}Gd_{0,01}O_{4+\delta}$ показала високопродуктивні катодні параметри: за питомої ємності 128,1 мА·год/г втрати заряду складають величину порядку 0,02% протягом одного циклу. Як і в [[49]], інтеркаляційна стабілізація структури у цьому випадку пов'язується із зростанням міжатомних відстаней та збільшенням сталої гратки до 0,8220 нм у порівнянні з 0,8207 нм для чистої літій-марганцевої шпінелі. На відміну від [[49]], морфологія частинок визначається твердофазним синтезом, тому кристалічна структура є більш досконалою, середні розміри частинок матеріалу складають ~0,1 мкм; таким чином зменшується вплив поверхневих ефектів і в інтеркаляційних процесах приймає участь весь об'єм матеріалу, що свідчить про високі значення коефіцієнта дифузії Li^+.

Поряд із модифікацією шляхом заміщення катіонів, робляться спроби аніонного заміщення у структурі літій-марганцевої шпінелі. Комплексне катіонне Al^{3+} та аніонне F^- заміщення у системі $LiAl_{0,1}Mn_{1,9}O_{3,9}F_{0,1}$, отриманій керамічно [[51]], показують дещо нижчу за чисту шпінель накопичену ємність, яка компенсується високою циклічністю процесів інтеркаляції/деінтеркаляції. На нашу думку, це пов'язано з більш однорідною морфологією частинок, приведеною у роботі, та вищою електронегативністю F у порівнянні з O, що дозволяє підвищити валентний стан іонів Mn і, таким чином, уникнути зміни валентності $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ у процесах інтеркаляції Li^+. Розширення сфери подібних досліджень [[52]] здійснене для $Li_{1,05}M_{0,02}Mn_{1,08}O_{3,98}N_{0,02}$ ($M \equiv Ga^{3+}, Al^{3+}$ або Co^{3+}; $N = S^{2-}$ або F^-), дозволило виділити із широкого класу апробованих систем ряд речовин, питома катодна ємність С яких лежить у межах 117–126 мА·год/г у співвідношенні $C(Li_{1,05}Al_{0,02}Mn_{1,98}S_{0,02}O_{3,08}) > C(Li_{1,05}Al_{0,02}Mn_{1,98}F_{0,02}O_{3,08}) > C(Li_{1,05}Ga_{0,02}Mn_{1,98}F_{0,02}O_{3,08}) > C(Li_{1,05}Co_{0,02}Mn_{1,98}S_{0,02}O_{3,08}) > C(Li_{1,05}Co_{0,02}Mn_{1,08}F_{0,02}O_{3,98})$, причому в результаті 300 циклів роботи втрати ємності електрохімічних комірок становлять всього 4%.

Вагома увага у сучасній літературі приділяється розробці наноструктурованих матеріалів електродів літієвих джерел струму. Умовно такі речовини розділяють на первинні наноматеріали, розмір яких складає десятки нанометрів, і вторинні, з мікронними розмірами, але які у свою чергу складаються з нанометрових частинок або доменів. Відповідні спроби дослідження впливу ефектів розміру порошків катодно-активних систем на їх електрохімічні характеристики присутні і у відношенні шпінельних оксидних систем. Одностайною є думка дослідників про те, що основним недоліком первинних наночастинок є можливість протікання побічних процесів при взаємодії з електролітом, особливо за умови роботи електрохімічної системи за підвищеного потенціалу. Проте контроль форми частинок і їх розмірів може також забезпечити і певні переваги. Так, питома поверхня зразків $LiMn_2O_4$, виготовлених із залученням механохімічного синтезу [[53]] з порошків оксиду марганцю та гідроксиду літію досягає 90 $м^2/г$ при розмірі частинок 100-200 нм, причому параметр гратки у порівнянні з керамічно-синтезованою шпінеллю зменшується, що вказує на підвищений вміст Mn^{4+} та помітне розвпорядкування в катіонних підгратках з утворенням катіонних вакансій і перерозподіл катіонів за підгратками. Така технологічна процедура в цілому приводить до створення високоємнісного матеріалу, який володіє необхідними експлуатаційними характеристиками, особливо в парі з анодом $Li_4Ti_5O_{12}$, механохімічний синтез якого забезпечує високу ($5 \cdot 10^{-3}$ См/см) провідність. Важливо, що позитивний ефект механохімічного синтезу спостерігається тільки у тому випадку, коли циклювання комірки починається із впровадження іонів літію у катод, тобто із стадії розряду $LiMn_2O_4$. Очевидно, такий процес пов'язаний із заліковуванням дефектів структури, особливо поверхневих. Порошки $Li_xMn_{2-y}Cr_yO_4$ ($1,0 \le x \le 1,2$; $0 \le y \le 0,6$), розміром 1-2 нм, отримані методом розплаву-насичення [[44]] характеризуються одно фазністю, а надстехіометричний літій в матеріалі, що не перевищує 0,2 формульних одиниць, компенсує його втрату внаслідок переходу в атомарний стан. Здешевлення матеріалу катоду $LiCu_{0,05}Mn_{1,05}O_4$ за рахунок використання у синтезі золь-гель методу, застосованого у [[45]] дозволяє стабілізувати циклічність процесу, проте в роботі не обговорюються ефекти, пов'язані з розмірами частинок, а фазову стабільність речовини пов'язують із сильнішим зв'язком Cu—O у порівнянні з Mn—O. Навпаки, у [[30]] доведено виникнення структурної втомленості поверхні розрядженого $Li_xMn_2O_4$ у 4-х вольтовій комірці. В нерівноважних умовах фази тетрагонального $Li_2[Mn_2]O_4$ співіснують з кубічною шпінеллю. Присутність тетрагональної фази на поверхні сприяє зниженню корисної ємності у процесі циклювання комірок. В той же час нанесення на поверхню частинок шару Al_2O_3 ~ 20 нм [[54]] не знижує значення коефіцієнта дифузії літію у системі і така поверхня не відіграє ролі у процесах заряду-розряду, але є засобом протидії утворенню на поверхні катоду пасивуючої плівки: час перенесення Li^+ через шар Al_2O_3 є меншим за відповідний час подолання плівки на поверхні $LiMn_2O_4$.

Наведені приклади модифікації літій-марганцевої шпінелі зовсім не вичерпують всього переліку робіт, здійсненого вченими за останні роки з метою підвищення ємності зразків, покращення процесів циклювання, реалізації можливості циклювання за високих швидкостей заряду-розряду. Застосовуються також інші методи синтезної модифікації морфології частинок [[1]]: кріохімічної кристалізації, самоперемішування прекурсорів (ацетатів) у розплавах, гідротермальний метод. Більшість із них забезпечують вищу, ніж твердофазний керамічний синтез, гомогенність і однорідність кінцевого продукту за складом і розміром частинок, отримання частинок субмікронних розмірів. В той же час, процеси інтеркаляції у неорганічні матриці шпінелей пов'язані з термодинамічною стійкістю фаз змінного складу [[3]], що визначається електронною дестабілізацією, а використання дефектних матеріалів метастабільних матриць зіштовхується з проблемою слабкого розвитку хімії інтеркалатів цих систем, тому основна частина результатів у цій області отримана традиційним емпіричним шляхом. Поява в останні роки незначної кількості публікацій теоретичного змісту [[42]-60] свідчить про спроби моделювання процесів ітеркаляції-деінтеркаляції іонів літію у шпінельні фази та вироблення загальних принципів теоретично прогнозованого відбору складу, морфології катодних матеріалів літієвих джерел струму.

Серед публікацій, присвячених дослідженням кінетики електрохімічного впровадження та деінтеркаляції літію у шпінелі можна виділити два класи робіт. До першого відносяться експериментальні роботи, виконані на основі імпедансних вимірювань процесів перенесення заряду в електрохімічних комірках і моделювання діаграм Найквіста, отриманих для різних циклів роботи або на певних стадіях інтеркаляційного насичення катодної речовини літієм, наприклад [[42]; [45]; [55]; [56]; [57]; [58]]. Другий клас досліджень стосується моделювання процесів інтеркаляції-деінтеркаляції і фазових трансформацій із застосуванням методу Монте-Карло [[59]; [60]].

Авторами [[45]] запропоновано еквівалентну електричну схему електрохімічної комірки з літієвим анодом та катодом на основі $LiC_xMn_{2-x}O_4$ за даними імпедансної спектроскопії та циклічної вольтамперометрії. Схема включає (рис. 3) елемент

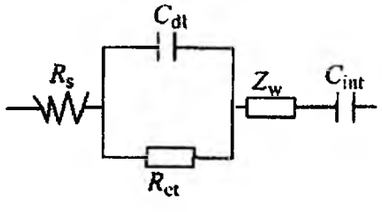


Рис. 3. Еквівалентна електрична схема електрохімічної комірки [45].

резистивного опору розчину Rs, ємність подвійного електричного шару C_{Al}, опір стадії перенесення заряду R_{ct}, елемент Варбурга Z_W, який відображає процеси дифузії літію у гратці шпінельного оксиду та ємнісний елемент C_{int}, що характеризує впровадження та екстракцію літію у гратку шпінелі. У роботі [[42]] для CoAl- заміщеного $LiMn_2O_4$-катоду запропоновано дещо іншу еквівалентну схему, в якій включено елемент фази змінного складу (CPE) замість ємності подвійного електричного шару і C_{int}. У процесі заряду елементу до 4,8 В еквівалентна схема трансформується з появою двох додаткових R – CPE ланок (рис. 4), що відповідають за процеси перенесення заряду через додаткові фазові утворення у катодній системі та на границі розділу електроліт-анод. Розрахунки параметрів такої еквівалентної схеми підтверджують отриманий у [[45]] висновок про зростання опору стадії перенесення заряду, зменшення ємності подвійного електричного шару та зростання коефіцієнта дифузії при збільшенні катод-анодного потенціалу.

Незважаючи на перспективність імпедансного методу, моделювання електрохімічних процесів, як правило, зіштовхуються із проблемами, пов'язаними з неоднозначністю пропонованих схем: діаграми Найквіста часто задовільно можна моделювати різними еквівалентними схемами, а фізична інтерпретація результатів залишається невизначеною. Тому поряд з імпедансним методом для однозначного визначення дифузійних параметрів електрохімічних систем використовують також циклічну вольтамперометрію, гальваностатичне переривчасте титрування та потенціалостатичне переривчасте титрування [[42]; [57]; [58]]. Для зручної у вимірюваннях тонкої плівки $LiMn_2O_4$ отримано [[57]] коефіцієнти дифузії літію в межах 10^{-12}-10^{-10} $см^2/с$ в залежності від катод-анодної різниці потенціалів. Методом циклічної вольтамперометрії показано існування двох мінімумів (~4,00 В і 4,15 В) на залежності коефіцієнта дифузії від напруги.

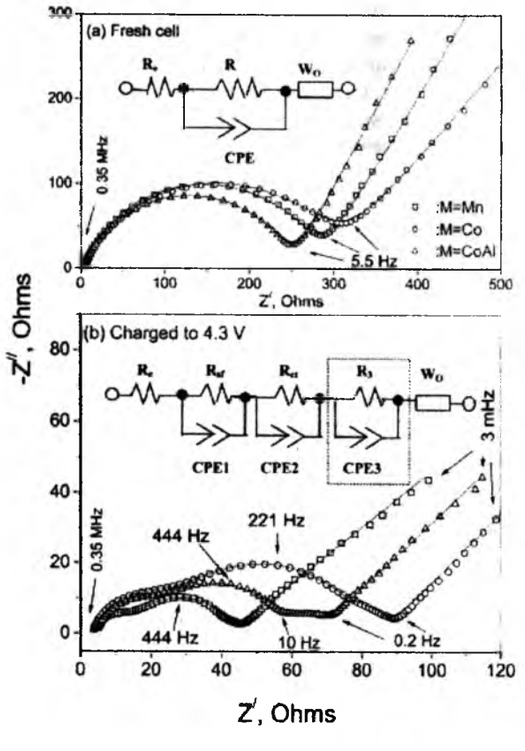


Рис. 4. Трансформація еквівалентної схеми ЛІА на основі заміщеної літій-марганцевої шпінелі у процесі деінтеркаляції літію з катоду [42].

Моделювання свідчить про зниження опору стадії перенесення заряду при напрузі вище 4,2 В та підвищення коефіцієнта дифузії аж до напруги 4,5 В. Дещо нижчі значення коефіцієнтів дифузії синтезно впровадженого літію показано методами потенціостатичного переривчастого титрування і циклічної вольтамперометрії у [[58]], цей параметр складає ~10^{-3} $см^2/с$, хоча така різниця у значеннях може бути викликана методами приготування тонких плівок, їх товщиною і морфологією. У всіх наявних роботах із дослідження процесів інтеркаляції дослідники одностайні у висновку про визначальну роль коефіцієнтів дифузії літію у процесах інтеркаляції-деінтеркаляції, хоча при цьому майже не дослідженими залишаються не менш важливі процеси транспорту електронів до місць електрохімічних реакцій.

Термодинаміка і порядок заповнення "гостьових" позицій у структурі літій-марганцевої оксидної шпінелі у роботах [[59]; [60]] змодельовано методом Монте-Карло за експериментальними гальваностатичними розрядними кривими комірок із катодом на основі нанодисперсного $LiMn_2O_4$. Показано термодинамічно найімовірніший порядок заповнення регулярних пустот шпінелі і пов'язані з ним трансформації фаз впровадження. Зроблено висновки, що перебіг переходів із невпорядкованої у впорядковану фази і навпаки регулюються в першу чергу різницею потенціалів між рівноважним потенціалом поверхні катоду і протилежного ефекторуду. Гальваностатична зарядно-розрядна характеристика при цьому ділиться на на три чітко виражені ділянки за величиною потенціалу, що свідчить підтвердженням введеної авторами "трифазної моделі" трансформації структури у ході інтеркаляційного насичення літієм. Прямі експериментальні дослідження інтеркальованої та деінтеркальованої літій-марганцевої шпінелі також свідчать на користь представленої моделі.

III. Літій-кобальтова та літій-залізна шпінелі

Поряд з добре вивченими і апробованими у ролі катодів ЛДС літій-марганцевими шпінелями, в останні роки появилася незначна кількість публікацій, в яких описані спроби використання в подібному ракурсі інших шпінелеподібних оксидів. Так, незважаючи на високу вартість та токсичність, сполуки кобальту показують відмінну відтворюваність властивостей у електрохімічних системах. Наприклад, літій-кобальтова оксидна шпінель $LiCo_2O_4$ у [[61]] здатна зворотно інтеркалювати літій, поряд з тим коефіцієнт дифузії Li^+ залишається на рівні $D=8.10^{-16}$ $см^2/с$. Робоча напруга джерела з таким катодом і літієвим анодом є дещо нижчою у порівнянні з літій-марганцевою шпінеллю і складає 2,0 – 2,25 В, потенціал екстракції літію – на рівні 3,2–3,8 В. Правда, метод синтезу, використаний у роботі, передбачає наявність у системі катоду 34% Co_3O_4 і 66% $LiCo_3O_4$, що можна припустити, приводить до високорозвиненої твердої колоїдної структури, утвореної електрон-провідною матрицею границь фаз, що розмежовують іонно-провідні матричні зерна. Вказані границі, у свою чергу, служать дифузійними стінками для іонів Li^+, що визначає низький в цілому коефіцієнт дифузії полікристалічного матеріалу. На жаль, у роботі не наводяться ємнісні характеристики таких катодів, але приведене питоме максимальне L^+ навантаження x = 0,6 на формульну одиницю при розряді комірки до 1,5 В свідчить про високі розрядні питомі характеристики. Встановлено, що інтеркаляція літію відбувається у 16c- позиції, а процес деінтеркаляції з 8a- положень літію супроводжується концентраційною дифузією всередині кристалітів. Високій відновлюваності структури при деінтеркаляції сприяє відсутність Ян-Теллерівських катіонів та наявність іонів літію в обох підгратках шпінелі.

Приводом для детального вивчення інтеркаляції у літій-кобальтову шпінель стало дослідження альтернативи використання літій-марганцевої системи. Так, раніше авторами [[62]] проведено порівняльний аналіз катодів на основі Li-Mn, Li-Fe та Li-Co оксидів. Всі системи синтезувалися твердофазним методом і були ідентифіковані як полікристали з просторовими групами Fd3m. Визначений розподіл катіонів показав утворення хімічним осадженням нормальної шпінелі для Li-Mn та Li-Co систем і оберненої у випадку Li-Fe шпінелі. Однофазність та розподіл катіонів для цієї системи підтверджено мессбауерівським методом. Приведені у табл. 1 порівняльні характеристики питомих густин зарядів для густин струмів 44мА/$см^2$ показують сильну залежність цього параметру від вибору електроліту для літій-залізної та літій-кобальтової

Таблиця 1

Порівняння питомих зарядів шпінельних оксидних електродів у різних розчинах електролітів
(PC-полікарбонат, EK-етиленкарбонат, DMC-диметилкарбонат)

	1M $LiClO_4$ у PC:EK 1:1		1M $LiBF_4$ у PC:DMC 4:1	
Оксид	Q_{int}, А·с/$см^2$	Q_{ext}, А·с/$см^2$	Q_{int}, А·с/$см^2$	Q_{ext}, А·с/$см^2$
Li-Mn	300	43	380	70
Li-Fe	190	180	50	49
Li-Co	230	110	40	30

шпінелей, проте, за нижчих питомих значень ємності, відтворюваність властивостей літій-залізної шпінелі є найвищою: втрати ємності на перезаряд в умовах експерименту складають ~5%, тоді як для Li-Co системи найнижчі значення втрат складають аж ~49% при застосуванні 1M розчину $LiClO_4$ у PC:EC 1:1. Крім того, розряд літій-залізної та літій-кобальтової систем здійснюється за понижених ~2,0 – 2,5 В напруг відносно Li/Li^+, що у значній мірі робить систему анод-електроліт-катод більш стійкою у хімічному плані. Таким чином, використання літій-залізної шпінелі, зважаючи на її дешевизну і

екологічність, є достатньо перспективним у дослідженні катодів літій-іонних акумуляторів. Крім того, така система достатньо добре вивчена як магнітноактивний матеріал, тому відомо про існування різних структурних форм такої шпінелі, що розширює можливе коло параметрів при її використанні, а застосування різного роду легувань та температурних режимів синтезу дозволяє досягти високих показників питомих експлуатаційних параметрів за високої стабільності. Отримані нами катодні системи на основі літій-залізної оксидної шпінелі описані у роботах[[63]-86]. При вирішенні суто технологічної задачі – отримання високоємнісного катоду ЛДС – було виявлено, що досягнення кінцевої мети можливе двома шляхами. Так, отримання однофазної високодефектної системи, в принципі, стабілізує процеси інтеркаляції, як наприклад, при заміщенні заліза у системі шпінелі на Mg^{2+} [[66]; [74]; [77]; [78]; [85]] чи Zn^{2+} [[65]], але низькі значення провідності вимагають використання струмопровідних агентів та високодисперсних порошків матриці, що активізує малоконтрольовані поверхневі процеси. Тому більш революційним шляхом є спроби [[68]; [81]; [86]] організувати провідно-матричні структури у вигляді твердих колоїдних розчинів матричноактивних елементів у розвпорядкованій структурі інших фаз, їх границь та внутріфазних утворень, як наприклад, мезоструктурні кластери у структурі деяких феритів [[87]; [88]] При цьому визначальними параметрами можна вважати іонно- та електронно-транспортні характеристики сформованих систем. Так, наприлад, нижчі значення коефіцієнта дифузії у твердих розчинах літій-залізної та літій-алюмінієвої шпінелей, зумовлені розвпорядкуванням структури в результаті загартування від температури керамічного спікання, тим не менше, супроводжуються високими значеннями електронної активаційної провідності, що робить таку речовину високоперспективним активним матеріалом катоду. Слід, до того ж, відзначити високу корозійну стійкість літієвих модифікованих феритів у апротонних електролітах, що дозволить протестувати різні типи електролітів та їх суміші і вибрати оптимальний.

IV. Інші електродні матеріали із структурою шпінелі

Літієві шпінельні оксиди-ванадати із загальною формулою $LiMeVO_4$, де Me ≡ Cu, Ni, Co [[89]], Ni + Co [[90]] або Co [[91]] розглядаються як катодні матриці літій-іонних комірок з високим розрядним потенціалом. Коефіцієнт дифузії літію у $Li_{1-2y}Co_{1+y}VO_4$ (y = 0; 0,05; 0,1) із оберненою шпінельною структурою [[91]] змінюються в залежності від ступені допіювання кобальтом від 10^{-10} $см^2/с$ до 10^{-12} $см^2/с$. Зміна міжатомних відстаней з допіюванням сприяє створенню катіонних вакансій у позиціях нестехіометричності за літієм.

Комплексне заміщення V на Ni і Co у шпінельному ванадат-оксиді дозволяє отримати ряд твердих розчинів, питома ємність яких у ролі катоду ЛДС складає діапазон 34 – 44 мА·год/г, що у ~4 рази нижче за аналогічні показники літій-марганцевих систем. До того ж, у [[89]] показано, що навіть за досить високих показників теоретичної ємності (148 мА·год/г) експериментальне значення цієї величини для $LiCuVO_4$, $LiNiVO_4$ та $LiCoVO_4$ становить в середньому 40 мА·год/г. Катодний потенціал відносно Li/Li^+ є максимальним для Ni-заміщеного ванадату (~4,8 В), і зменшується при заміщенні Co до 4,0 В і Cu до 2,8 В. Перевагою в даному випадку слід вважати застосування керамічного синтезу за достатньо економних умов. Слід зазначити, що інверсна шпінель, очевидно, і визначає вищі показники напруги. Питоме навантаження літієм на формульну одиницю шпінелі $LiCuVO_4$ досягає x=5, що дозволяє забезпечувати циклювання за безпечних для електроліту напруг.

Шпінельні хлориди $Li_{2-2x}M_{1+x}Cl_4$ (M ≡ Mg, V, Co, Mn, Fe, Cd) досліджувались як тверді електроліти [[92]], що демонструють відмінну літієву провідність, особливо $Li_{2-2x}Fe_{1+x}Cl_4$ завдяки вмісту Fe^{2+}, що відіграють ключову роль у редокс-процесах при перенесенні заряду. Але велика кількість Li^+ у структурі стимулює дослідження такого матеріалу як високо ємнісної (ступінь екстракції літію може досягти x = 1,2 на формульну одиницю хлориду) електродної матриці. Показово, що електрохімічна деінтеркаляція літію відбувається з обидвох (8a- і 16c-) позицій, що дозволяє отримати значення питомої ємності на рівні 150 мА·год/г. Проте низька хімічна стійкість у всіх відомих апротонних рідких літійвмісних електролітах робить можливим використання хлоридної шпінелі тільки у системах з твердими електролітами.

Висновки

Огляд наукових публікацій за останні роки показує, що зацікавленість до досліджень шпінелеподібних літійвмісних оксидів перехідних металів постійно зростає, що зумовлено унікальними особливостями шпінельної фази і чутливістю структури та властивостей до умов синтезу і складу. Різні електродні потенціали відносно Li/Li^+ роблять можливими у перспективі створення літій-іонного акумулятора з обидвома шпінельними електродами. Зважаючи на високу Li-іонну провідність деяких шпінельних сполук за кімнатних температур, не викликає сумніву і використання їх у найближчі роки в ролі твердих електролітів. У комплексі ці заходи здатні у повній мірі розв'язати один із етапів завдання створення безпечного у експлуатації, екологічно чистого та дешевого і надійного високоємнісного джерела струму.

Гасюк І.М. – **кандидат фізико-математичних наук,**
декан фізико-технічного факультету, доцент,

[1] Дубасова В.С., Каневский Л.С. Исследования и производство материалов для литий-ионных аккумуляторов в России и за рубежом. Электродные материалы зарубежного производства // *Электрохимическая энергетика*, Т. 5, № 2, сс. 109 – 119 (2005)

[2] Григорчак І. І. Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т.2, № 1, сс. 7 – 55 (2001)

[3] Первов В.С., Кедринский И.В., Махонина В.В. Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей // *Неорганические материалы*, Т. 33, № 9, сс.1031 – 10 40 (1997)

[4] Shukla A.K. and T. Prem. Kumar Materials for next-generation lithium batteries // *Current Science*, vol. 94, No 3, pp. 314-331 (2008)

[5] Skundin A.M., Efimov O.N., Yarmolenko O.V. The snate-of-the-art and prospects for the development of rechargeable lithium batteries // *Russian Chemical Reviews*, 71 (4), pp. 329 – 346 (2002)

[6] Makhonina E.V., Pervov V.S. Oxide materials as positive electrodes of lithium-ion batteries // *Russian Chemical Reviews*, 73 (110), pp. 991 – 1001 (2004)

[7] John B. Goodenough. Cathode materials: A personal perspective // *Journal of Power Sources*, 174 , pp. 996 – 1000 (2007)

[8] Цветников А.К., Попович А.А., Онищенко Д.В., Обляков Д.Ю., Курявый В.Г. Инновационные катодные материалы для первичных литиевых источников тока // *Электронный научный журнал "Исследовано в России"*, http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/103.pdf

[9] Чуриков А.В., Гридина Н.А., Чурикова Н.В., Сологова Т.А., Форостяный С.А., Левин В.Ю. Разработка углеродного материала для отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора // Электрохимическая энергетика, Т.1, №3, СС. 9-16 (2001)

[10] Кулова Т.Л., Скундин А.М., Плесков Ю.В., Коньков О.И., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н. Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния // Физика и техника полупроводников, Т.40, Вып. 4, сс. 473-475 (2006)

[11] T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, T. Saito Electrochemical characteristics of $LiNiO_2$ and $LiCoO_2$ as a positive material for lithium secondary batteries // *Journal of Power Sources*, Vol. 54, Issue 2, pp. 522-524 (April 1995)

[12] Ermete Antolini $LiCoO_2$: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties // *Solid State Ionics*, Vol. 170, Issues 3-4, pp. 159-171 (2004)

[13] P. Kalyani, N. Kalaiselvi Various aspects of $LiNiO_2$ chemistry: A review // *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 6, Issue 6, pp. 689-703 (2005)

[14] Han-Joo Kim, Tetsuya Osaka, Soo-Gil Park. Electrochemical Characteristics of Lithium Titanium Oxide as Anode Material for Energy Storage Prepared by Novel Sinthesis Method // *Applied Chemistry*, Vol. 9, № 1, pp. 265-268 (2005)

[15] Tsutomu Ohzuku, Atsushi Ueda, and Norihiro Yamamoto Zero-Strain Insertion Material of $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ for Rechargeable Lithium Cells // *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, Issue 5, pp. 1431-1435 (1995)

[16] K. Zaghib,a M. Armand,b and M. Gauthiera Electrochemistry of Anodes in Solid-State Li-Ion Polymer Batteries // *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, Issue 9, pp. 3135-3140 (1998)

[17] Young Ho Rho, Kiyoshi Kanamura Li+ ion diffusion in $Li_4Ti_5O_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol–gel // *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 177, Issue 6, pp. 2094-2100 (2004)

[18] Леонидов И.А., Леонидова О.И., Саммигулина Р.Ф., Степанов А.П., Воронин В.И. Литиевые проводники со структурой шпинели // *Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии.* VIII Международная конференция: Кисловодск-Ставрополь, Сев Кав ГТУ, 458 с. (2008)

[19] High Performance Lithium Titanium Spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ for Electrode Materials, Patent No. : US Patent 7, 547, 490 B 2, Jun. 16, (2009)

[20] Jionxin Ma, Chunsheng Wang, Shannon Wrollewski // Kinetic characteristics of mixed conductive electrodes for lithium ion batteries // *J. of Power Sources*, 164, pp. 849 – 856 (2007)

[21] J.L. Allen, T.R. Jow, J. Wolfenstine. Low temperature performance of nanophase $Li_4Ti_5O_{12}$ // *J. of Power Sources*, 159, pp. 1340 – 1345 (2006)

[22] Pier Paolo Pronini, Rita Mancini, Lorenco Petrucci, Viktoria Contini, Paola Villono. $Li_4Ti_5O_{12}$ as anode in all-solid-state, plasfic, lithium-ion batteries for low-power applications // *Solid State Ionics*, 144, pp. 185 – 192 (2001)

[23] Yan-Jing Hao, Qiong-Yu Lai, Ji-Zheng Lu, Hong-Li Wang, Yuan-Duan Chen,Xiao-Yang Ji. Synthesis and characterization of spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ anode material by oxalic acid-assisfed sol-gel methed // *Journal of Power Sources*, 158, pp. 1358 – 1364 (2006)

[24] Shao-Kang Hua, Tse-Chuan Choua, Bing-Joe Hwang. Effect of cathode structural on cell performance in wireless charging process // *Journal of Power Sources*, 146, pp. 606 – 610 (2005)

[25] J.Barker. Lithium-ion materials, http://ebookbrowse.com /lithium-ion-active-materials-by-jerry-barker-june-2008-pdf-d1980953

[26] Yan-Ying Wang, Yan Jing Hao, Qiong Yu Lai, Ji-Zheng Lu, Yuan-Duan Chen, Xian-Yang Ji. A new composite material $Li_4Ti_5O_{12} – SnO_2$ for lithium-ion batteries // Ionics, 1614, pp. 85 – 88 (2008)

[27] І. М. Гасюк, В. В. Угорчук, П. П. Якубовський.Температурна залежність провідності нестехіометричних Li-Ti ферошпінелей // Харківська нанотехнологічна асамблея-2008. Харків, 26–30 травня 2008 р., – сс. 184–190

[28] Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Угорчук В.В. та ін. Температурно частотні характеристики перенесення заряду у нестехіометричній системі $Li_{0,5}Fe_{2,4}Ti_{0,1}O_4$ // *Металофізика и новейшие технологи*, Т. 30, № 7. сс. 879 – 887 (2006)

[29] Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio Capacity Fading on Cycling of 4 V $Li/LiMn_2O_4$ Cells // *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, Issue 8, pp. 2593-2600 (1997)

[30] M.M. Thackeray, Y. Shao-Hom, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, E. Skinner, J.T. Vaughey, S.A. Hack- ney, Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage (4 V) Li/LixMn2O4 Cells // *Electrochemicaland Solid State Letters*, l, pp. 7-9 (1998)

[31] R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells // *Solid State Ionics*, Vol. 69, Issue 1, pp. 59-67 (April 1994)

[32] M. M. Thackeray, A. de Kock, M. H. Rossouw, D. Liles, R. Bittihn and D. Hoge Spinel Electrodes from the Li-Mn-O System for Rechargeable Lithium Battery Applications // *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, Issue 2, pp. 363-366 (1992)

[33] Qiming Zhong, Arman Bonakdarpour, Meijie Zhang, Yuan Gao, and J. R. Dahn . Synthesis and Electrochemistry of $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ // *J. Electrochem. Soc.*, 144, pp. 205-213 (1997)

[34] B. Banov, Y. Todorov, A. Trifonova, A. Momchilov, V. Manev $LiMn_2 – xCo_xO_4$ cathode with enhanced cycleability // *Journal of Power Sources*, Vol. 68, Issue 2, pp. 578-581 (October 1997)

[35] K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita Preparation and electrochemical investigation of $LiMn_2 – xMe_xO_4$ (Me: Ni, Fe, and x = 0.5, 1) cathode materials for secondary lithium batteries // *Journal of Power Sources*, Vol. 68, Issue 2, 1997, pp. 604-608 (1997)

[36] Feng Q., Kanoh H., Miyai Y. and Ooi K.: Li^+ Extraction/Insertion Reactions with $LiZn_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ Spinel in the Aqueous Phase // *Chem. Mater.*, 7, pp. 379-384, (1995)

[37] Lourdes Hernán, Julián Morales, Luis Sánchez, Jesús Santos Use of Li–M–Mn–O [M=Co, Cr, Ti] spinels prepared by a sol-gel method as cathodes in high-voltage lithium batteries // *Solid State Ionics*, Vol. 118, Issues 3-4, 2, pp. 179-185 (March 1999)

[38] C. Bellitto, M. G. DiMarco, W. R. Branford, M. A. Green, D. A. Neumann Cation distribution in Ga-doped $Li_{1.02}Mn_2O_4$ // *Solid State Ionics*, Vol. 140, Issues 1-2, pp. 77-81 (1 March 2001)

[39] C. Bellitto, E. M. Bauer, G. Righini, M. A. Green, W. R. Branford, A. Antonini, M. Pasquali The effect of doping $LiMn_2O_4$ spinel on its use as a cathode in Li-ion batteries: neutron diffraction and electrochemical studies // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 65, Issue 1, pp. 29-37 (January 2004)

[40] Yair Ein-Eli, W. F. Howard, Jr., Sharon H. Lu, Sanjeer Mukerjee, James McBreen, John T. Vaughey, Michael M. Thackeray. $LiMn_{2-x}Cu_xO_4$ Spinels (0.1 x 0.5): A new Class of 5 V Cathode Materials for Li Batteri // I. Electrochemical, Structural, and Spectroscopic Studies // *J. Electrochem. Soc.*, Volume 145, Issue 4, pp. 1238-1244 (1998)

[41] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, and Naoaki Kumagai Enhanced Structural Stability and Cyclability of Al-Doped $LiMn_2O_4$ Spinel Synthesized by the Emulsion Drying Method // *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, Issue 5, pp. A482-A489 (2001)

[42] K. M. Shaju, G. V. Rao and B. V. R. Chovdari. Li ion kinetic studies on spinel cathodes, $Li(M_{1/6}Mn_{11/6})O_4$ (M = Mn, Co, CoAl) by GITT and EIS // *J. Mater. Chem.*, 13, pp. 106-113 (2003)

[43] Э. И. Качибая, Р. А. Имнадзе, Т. В. Паикидзе, Р. А. Ахвледиани. Катодные материалы для Li-ионных аккумуляторов на основе шпинелей типа $Li_xMn_{2-y}Me_yO_4$. Синтез, фазовый состав и структурные характеристики $Li_xMn_{2-y}Cr_yO_4$, $1.0 \le x \le 1.2$, $0 \le y \le 0.5$ // Электрохимия, том 42, № 11, сс. 1365–1375 (2006)

[44] Y. Shin, A. Manthiram. Origin of the high voltage (>4.5 V) capacity of spinel lithium manganese oxides // *Electronic Acta*, 48, pp. 3583-3592 (2003)

[45] ZENG Rong-hua, LI Wei-shan, LÜ Dong-sheng, HUANG Qi-ming, ZHAO Ling-zhi. Insertion/removal kinetics of lithium ion spinel $LiCu_xMn_{2-x}O_4$ // *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, China 17, pp. 1312-1318 (2007)

[46] Y. Shin. A Manthiran Influence of microstructure on the electrochemical performance of $LiMn_{2-y-z}Li_yNi_zO_4$ spinel cathodes in rechargeable lithium batteries // *Journal of Power Sources*, 126, pp. 169 – 174 (2004)

[47] Tsutomu Ohzuku, Kingo Ariyoshi, Sachio Takeda, Yoichi Sakai. Synthesis and characterization of 5 V insertion material of $Li[Fe_yMn_{2-y}]O_4$ for lithium-ion batteries // *Electronic Acta*, 46, pp. 2327-2336 (2001)

[48] Hikari Shigemura, Mitsuharu TabuchiHironori Kobayashi, Hikari Sakaebe, Atsushi Hirano and Hiroyuki Kageyama. Structural and electrochemical properties of $Li(Fe, Co)_x Mn_{2-x}O_4$ solid solution as 5 V positive electrode materials for Li secondary batteries // *J. Mater. Chem.*, 12, pp. 1882-1891 (2002)

[49] Chuanqi Feng, Hao Tang, Keli Zhang, Jutang Sun. Synthesis and electrochemical characterization of nonstoichiometry spinel phase ($Li_xMn_{1.93}Y_{0.02}O_4$) for lithium ion battery applications // *Materials Chemistry and Physics*, 80, pp. 573-576 (2003)

[50] Xiaojie Sun, Xiaohong Hu, Yan Shi, Shengxian Li, Yuanquan Zhou. The study of novel multi-doped spinel $Li_{1.15}Mn_{1.96}Co_{0.03}Gd_{0.01}O_{4+\delta}$ as cathode material for Li-ion rechargeable batteries // *Solid State Ionics*, 180, pp. 377-380 (2009)

[51] Tao Li, Weihua Qiu, Hailei Zhao, and Jingjing Liu. Electrochemical properties of spinel $LiMn_2O_4$ and $LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_{3.9}F_{0.1}$ synthesized by solid-reaction // *Journal of University of Science and Technology Beijing*,Vol. 15, Number 2, pp. 187-191 (April 2008)

[52] Fabio A. Amaral, Nerilso Bocchi, Ricardo F. Brocenschi, Sonia R. Biaggio, Romeu C. Rocha-Filho. Structural and electrochemical properties of the doped spinels $Li_{1.05}M_{0.02}Mn_{1.98}O_{3.98}N_{0.02}$ (M=Ga^{3+}, Al^{3+}, or Co^{3+}; N=S^{2-} or F^-) for use as cathode material in lithium batteries // *Journal of Power Sources*, 195, pp. 3293-3299 (2010)

[53] Когова Н.В., Девяткина В.Г., Ануфриенко В.Ф., Васенин Н.Т., Восель С.В., Ларина Т.В. Использование механической активации при создании перезаряжаемых литиевых аккумуляторов // *Химия в интересах устойчивого развития*, 10, сс. 127 – 133 (2002)

[54] Toyoki Okunwa, Tomokazy Fukutsuka, Yoshihary Uchimoto, Koji Amezawa, Shota Kobuyoshi. Cathode having high performance for a secondary Li-ion cell surfacemodified by aluminium oxide nanoparticles // *Journal of Power Sources*, 189, сс. 471-475 (2009)

[55] Blyr A., Sigala C., Amatucci G., Guyomard P., Chabre Y. and Tarascon J.M. Self discharge of $LiMn_2O_4$ / C Li-ion cells in their discharged state. Understanding by mean of three electrode measurements // *Journal of Electrochemical Society*, 154, pp. 194 – 209 (1998)

[56] R. J. Gummow, D. C. Liles and M. M. Thackeray. Lithium Extraction from Orthorhombic Lithium Manganese Oxide and the Phase Transformation to Spinel // *Mat. Res. Bull.*, Vol. 28, pp. 1249-1256 (1993)

[57] S. B. Tang, M. O. Lai, L. Lu. Study on Li^+-ion diffusion in nano-crystalline $LiMn_2O_4$ thin film cathode grown by pulsed laser deposition using CV, EIs and PITT techniques // *Materials Chemistry and Physics*, 111, pp. 149-153 (2008)

[58] J. Xie, K. Kohno, T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto. Li-ion diffusion kinetics in $LiMn_2O_4$ thin films prepared by pulsed laser deposition // *Electrochemica Acta*,54, pp. 376-381 (2008)

[59] Sung-Woo Kim, Su-Il Pyun. Thermodynamic and kinetic approaches to lithium intercalation into a $Li_{1-\delta}Mn_2O_4$ electrode using Monte Carlo simulation // *Electrochemica Acta*, 46, pp. 987-997 (2001)

[60] Su-Il Pyun, Sung-Woo Kim and Jang-Myoun Ko. Lithium Transport through a Sol-Gel Derived $Li_{1-\delta}Mn_2O_4$ Film Electrode: Analysis of Current Transient by Monte Carlo Simulation // *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 5, pp. 135-141 (2002)

[61] Erica Meza, Daniela Alburqenque, Juan Ortiz, Joan Luis Gautier. Lithium cobalt spinel oxide: a structural and electrochemical study // *J. of the Chilean Chemical Society*, 53, № 2, pp. 1494 – 1497 (2008)

[62] Juan Luis Gautier, Roxana Anumada, Erica Meza, Gerard Poillerat. Lithium insertion into Li – Mn, Li – Fe and Li – Co oxides // *Boletin de La Sociedad Chilena de Quimica*, V. 46, No 3, pp. 1137 – 1148 (2001)

[63] Гасюк І.М.,. Будзуляк І.М, Галігузова С.А., Угорчук В.В., Кайкан Л.С. Катодні матеріяли літійових джерел струму на основі $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, Т. 4, №3, сс. 613-622 (2006)

[64] Патент 81673 (Україна), МПК H 01 M 4/24, H 01 M 4/36, H 01 M 4/52, C 01 G 49/02. Літій-іонний електричний акумулятор / Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Угорчук В.В., Галігузова С.А., Кайкан Л.С.; Прикарпатський національний у-т ім. В. Стефаника. Опубл. 25.01.08 – № a200511903.

[65] Гасюк І.М. , Галігузова С.А. , Мокляк В.В. Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li^+ у Zn - заміщені літій – залізні шпінелі // *Металлофизика и новейшие технологи*, Т. 32, №12, сс. 1719-1729 (2009)

[66] Гасюк І.М. , Кайкан Л.С. , Галігузова С.А. , Якубовський П.П. Мессбауерівське і рентгеноструктурне дослідження Mg-заміщених літій-залізних шпінелей. // *Науковий вісник Чернівецького університету: збірник праць. Фізика. Електроніка*, Випуск 438, сс. 100-106 (2009)

[67] Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Яремій І.П., Кайкан Л.С., Галігузова С.А., Якубовський П.П., Січка М.Я. Структурні особливості гетеровалентно-заміщених $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$-шпінелей // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 9, №3, сс. 479-487 (2008)

[68] Использование нестехиометрической керамики состава $Li_{0.5}Fe_{2.4}Ti_{0.1}O_4$ в качестве катода ЛИТ: материалы VII Междунар. конф. ["Фундаментальные проблемы электрохимической енергетики"], (Саратов, 23–27 июня 2008 г.) / Мин-во образования и науки РФ Российской академии наук, Саратовский гос. ун-т им. Н. Г. Чернишевского. – С.: Сарат. гос. ун-та им. Н. Г. Чернишевского, 2008. –252 с.

[69] Пат. 24934 Україна, МПК H 01 M 4/00. Катодний матеріал для літій-іонного електричного елемента струму / Гасюк І.М.,. Кайкан Л.С., Угорчук В.В.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № u 2007 00036; заявл. 02.01.07; опубл. 25.07.07, Бюл. № 11.

[70] Пат. 27493 Україна, МПК H 01 M 4/00. Високопровідна катодна речовина літій-іонного електричного аккумулятора / Гасюк І. М., Угорчук В.В., Депутат Б.Я.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № u 2007 00034; заявл. 02.01.07; опубл. 12.11.07, Бюл. № 11.

[71] Пат. 81673 Україна, МПК H 01 M 4/24, H 01 M 4/36, H 01 M 4/52, C 01 G 49/02. Літій-іонне джерело електричного струму / Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Угорчук В.В., Галігузова С.А., Кайкан Л.С.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № a200511903; заявл. 12.12.05; опубл. 25.01.08, Бюл. № 9.

[72] Пат. 32110 Україна, МПК H 01 M 4/24, C 01 G 49/02, H 01 M 4/52. Електрохімічне джерело струму / Гасюк І. М., Угорчук В. В., Кайкан Л. С., Яремій І. П.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № u 2007 11938; заяв. 29.10.07; опубл. 12.05.08, Бюл. № 9.

[73] Пат. 32111 Україна, МПК H 01 M 4/24, C 01 G 49/02, H 01 M 4/52. Високоємнісне джерело електричного струму / Гасюк І. М., Кайкан Л. С., Угорчук В. В.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № u 2007 11939; заявл. 29.10.07; опубл. 12.05.08, Бюл. № 9.

[74] Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Грабко Т.В. Вплив заміщення магнієм та режимів термообробки на провідні властивості залізо-літієвої шпінелі // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т.8, №1, сс. 28-34 (2007)

[75] Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Депутат Б.Я., Яремій І.П., Кайкан Л.С., Грабко Т.В. Рентгеноструктурні дослідження літій-залізної шпінелі $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, допованої іонами алюмінію // *Фізика і хімія твердого тіла* , Т.9, №1. сс. 24-29 (2008)

[76] Нерівноважний синтез *Zn* -заміщених літій-залізних шпінелей: матеріали X Міжнародної конференції МКФТТП-х. – Т.1. – (Івано-Франківськ 16-21 травня 2005 р.) – Івано-Франківськ, Україна – С.176.

[77] Вплив заміщення магнію на імпедансні та електрохімічні властивості $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ шпінелі: матеріали XI Міжнародної конференції МКФТТПН-XI. – Т.2. – (Івано-Франківськ 7-12 травня 2007 р.) – Івано-Франківськ, Україна – С.212-213.

[78] Остафійчук Б.К. , Гасюк І.М. , Кайкан Л.С. , Депутат Б.Я. , Морушко О.М. Mg - заміщені $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ шпінелі. Електричні та електрохімічні дослідження // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 7, № 2, сс..202-206. (2006)

[79] Остафійчук Б.К. , Гасюк І.М. , Кайкан Л.С. , Депутат Б.Я. Провідні та діелектричні властивості Mg-заміщених літій-залізних шпінелей / // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т.8, №3, сс. 471-476 (2007)

[80] Остафійчук Б.К. , Гасюк І.М. , Депутат Б.Я. , Яремій І.П. , Кайкан Л.С. , Т.В. Грабко Рентгеноструктурні дослідження літій-залізної шпінелі $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ допованої іонами алюмінію // *Фізика і хімія твердого тіла*. Т.9, №1, сс. 24-29, (2008)

[81] Остафійчук Б.К. , Гасюк І.М. , Мокляк В.В. , Депутат Б.Я. , Яремій І.П. Розвпорядкування структури твердих розчинів літій-залізної та літій-алюмінієвої шпінелі // *Металлофизика и новейшие технологи*, Т.32, №2, сс. 209-224 (2010)

[82] Гасюк І.М. , Угорчук В.В. , Кайкан Л.С. , Депутат Б.Я. Структурне моделювання процесу розряду в літій-іонних джерелах живлення // *Фізика і хімія твердого тіла*, – Т.11, №2, сс. 493-498 (2010)

[83] Угорчук В.В., Депутат Б.Я. , Кайкан Л.С. Особенности импедансных исследований катодных систем, полученных с использованием керамически синтезированных Li-Ti-Fe шпинелей / // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы IX Международной конференции. – Россия, Уфа: Реактив, 2006. – сс. 104-106.

[84] Гасюк І.М. , Депутат Б.Я. , Яремій І.П. Структурні особливості заміщення літій-залізної шпінелі алюмінієм // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI Міжнародна конференція (МКФТТПН-XI) – м. Івано-Франківськ, 2007. – Т. 2. – С. 172–173.

[85] Кайкан Л.С. , Угорчук В.В. . Депутат Б.Я. Влияние концентрации ионов магния и скорости охлаждения на проводимость Mg-замещеной литий железной шпинели / // New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation (NEET-2007): 5th International Conference. – Zakopane, Poland, 2007. – P. 48.

[86] Гасюк И.М. , Мокляк В.В. , Депутат Б.Я. , Яремий И.П. Структура и мессбауэровские исследования литий-железной шпинели легированной алюминием / // Мёссбауэровская Спектроскопия и ее Применения: XI Международная конференция, Россия, Екатеринбург, 2009. – С. 30.

[87] Самойленко З.А., Ивахленко Н.Н., Пащенко В.П., Копаев О.В., Остафийчук Б.К., Гасюк И.М. Эволюция ближнего, мезаскопического и дальнего порядков в структуре магний-цинковых ферритов // *Журнал технической физики*, Т. 72, вып. 3. сс. 83 – 86 (2002)

[88] Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Мокляк В.В., Депутат Б.Д., Яремій І.П. Розвпорядкування структури твердих розчинів літій-залізної та літій-алюмінієвої шпінелей // *Металофізика и новейшие технологи*, т. 32, № 2, сс. 209 – 224 (2010)

[89] George Ting-Kuo Fey. New high voltage cathode materials for rechargeable lithium batteries // *Active and Passive Electronic Components*, Vol. 18, pp. 11 – 21 (1995)

[90] G.T.K. Fey, K.S. Wang, S.M. Yang. New inverce spinel cathode materials for rechargeable lithium batteries // *J. of Power Sources*, V. 68, No 1, pp. 159 – 165 (1997)

[91] Junichi Shirakowa, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara. Lithium Diffusion in $Li_{1-2y}Co_{1+y}VO_4$ for Cathode Materials in Lithium-Ion Cells // *Defect and Diffusion Forum*, Vol. 237-240, pp. 1022 – 1030 (2005)

[92] Kajiyama, K. Takada, T. Inada, M. Kouguchi, Sh. Kongo, M. Watanabe, M. Tabuchi. Electrochemical deintercalation of lithium ions from lithium iron chloride spinel // *Solid State Jonics*, 152 – 153, pp. 295 – 302 (2002)

I.M. Gasyuk

Complex Spinel Oxides as Perspective Electrode Materials of Lithium Power Sources *(Review)*

Precarpathion National University named after V. Stefanyk, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, email:gasyukim@rambler.ru.

An analysis of the data as to using different oxide materials with spinel structures as electrode-active elements by lithium source of current is held. Anodic and cathodes subsystems means are viewed separately? And also the attention is paid to mechanisms of intercalation – re - intercalation lithium in crystalic lattice of spinel, in point of phase's transformation. It is described how wide lithium-manganous and lithium-titanium oxides- spinel and newest materials based on lithium-iron spinel and vanadium oxide are researched and showed the prospective of their future development studying. As an example of analysed systems, some possible methods of modifying are discussed, and further development spinel structures for its electrochemical using.

Key words: lithium power source, spinel oxides, electrode.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 291-294

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 291-294

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428

R. Balabai, E. Tarasova

Electron Properties of Free-Standing Wires of Porous Silicon: ab Initio Calculation

State Pedagogical University, Department of Physics, 54 Prospect Gagarina, Krivoy Rog, 50086, Ukraine.
E-mail: echernonog@gmail.com.

We are performed a Monte-Carlo simulation of fabrication processes of porous silicon by electro-chemical etching under 300 K of (100) single silicon and resulted a set of free-standing wires. We are not obtained rebuilding of break bonds as like on the surface. Next we are performed ab initio calculation for elaboration of electron properties of free-standing silicon wires. For this the Car-Parrinello molecular dynamics and ab initio norm-conserving pseudopotential were used. The calculation algorithm means using of atomic basis (it reflects features of the investigating system) which certainly ought to have inverse symmetry. The atomic basis of the primitive tetragonal unit cell of the superlattice represented an infinite silicon free-standing wires with a square cross section at side with 5,43 Å and (100) orientation. An examination of the maps of valence electron density distributions and valence electron spectrum obtained with the help of author program code can explain properties of considered atomic objects. It was indicated that an each atom on surface the wire with a slight thickness had different electron state. This result show anisotropy of electron properties of atoms along free-standing wire surface even if cross section of wire was homogeneous on whole length and explain of wide bar of luminescence not only by means of scatter of parameters of cross section of free-standing wire.

Keywords: free-standing silicon wires, electron properties, ab initio calculation.

Стаття поступила до редакції 10.02.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Introduction

Formation of porous space of the composite topology creates interesting object in which different classes of the phenomena both physical and chemical nature are combined. Namely: quantum-dimensional effects, fractal phenomena, which are the reason of photo and electro-luminescence at room temperatures, etc. With the help of the experimental methods, for example by means of a tunnel microscope to trace morphology of pores deep into from the surface is not obviously possible, as the sizes of a tunnel sonde is more, than pores. Therefore adequate simulation is a single expedient to establish actual structure of porous material.

I. Calculation methods and results

In our computer calculation experimental procedure of the fabrication porous layers in silicon was marketed. These layers are traditionally got by way of the anode etching in solution *HF* under room temperature. Realization of model procedure of fabrication *por-Si* consisted in the following. We started at $T = 300$ K from crystal *Si* (*c–Si*) located in a model cube with linear dimensions of edges 27,1 E, as a film with width in direction Z – 21,68 E and the infinite length in directions X, Y. The (100) surface of a film was considered as the surface of interacting with active substance (solution *HF*). The model volume contained 1000 atoms. Interaction between atoms was modeled by Keating potential [1]. In our models atoms can be under two conditions: in "not etched" state and in "etched" state (vacancy was formed). First all atoms were in not pickled state in crystalline positions. Further the algorithm of etching is realized in which the basis is an analysis of probability of exception of atom from crystal layers. One atom is chosen casually from set of available atom N (N – set available atom comprises of atoms of the surface, which interacts with active material HF, and atoms, which are connected with surface atoms by the etching channel). On the first simulation step the atoms set (N) is equal to quantity of surface atoms. After choice of the atom it is calculated probability of the removing this atom from crystal (the etching). On following step a new set of atoms (N) is defined, which are available to etching, in the manner of percolation cluster. Process of etching was prolonged until percent contents of pores in model volume (~ 50%) have been reached. It is known, that in por-Si from porosity > 50 % during electro-etching are possible to gain quantum points, quantum wires, and devices with various fractal dimensions. Further such model of atomic system was obtained as a

result of a relaxation by Monte Carlo procedure.

On patterns of the radial distribution functions $n(r)$ (fig. 1) of atomic structure crystalline Si and por-Si the differences are fixed. Comparing results of simulation for

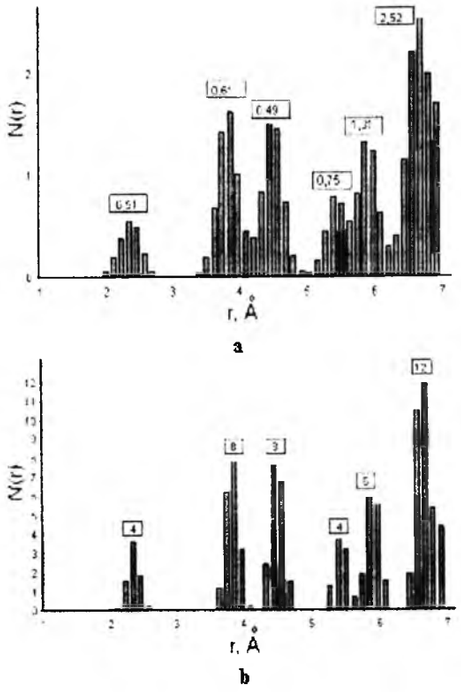


Fig.1. Radial distribution functions, $n(r)$, for porous silicon (a) and Si crystal (b) (T=300 K).

c-Si and por-Si, it is visible, that first coordination sphere of crystal Si contains 4 atoms, por-Si – 0,51, the second accordingly – 8 and 0,61, the sixth – 12 and 2,52 (fig. 1). Herewith, profiles of radial pair distribution functions $g(r)$ for c-Si and por-Si (fig. 2) show a similar location of peaks on distance, for example, the first peak is apart 2,34 E, second – 3,75 E, the third – 4,5E, etc. (see Fig. 2). The results obtained by us, prove to be true experiments [2] which mount, that in *por-Si* in basic the order of the location of the atoms, inherited from a silicon substrate is saved.

The spatial pattern of arranging of atoms (Fig. 3) shows, that the nano-dimensional formations in por-Si are shaped as the ramified isolated clusters. Growth of silicon wires occurs perpendicularly to surface of etching. Pores in porous silicon destroy atomic chain that gives in formation of broken bonds. But reconstruction of atoms, similarly to the surface, for closure of broken bonds does not occur as evidenced by improved chemical activity por-Si and change of its electronic and optical properties by contrast to zero-defect silicon. Absence of essential atomic reorganizations in the field of the free-standing silicon wires in an array of porous material prove to be true by our additional calculations with use of methods from the first principles – theory of functional of electron density and a ab initio norm-conserving pseudopotential within the framework of algorithm of quantum-mechanical molecular dynamics –

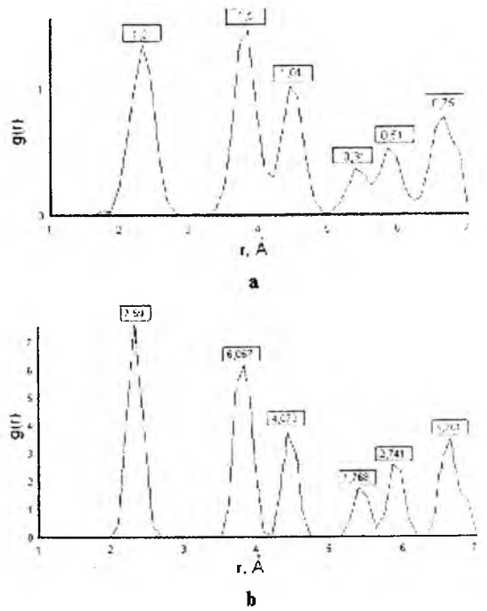


Fig.2. Radial pair distribution functions, $g(r)$, for porous silicon (a) and Si crystal (b) (T=300 K)

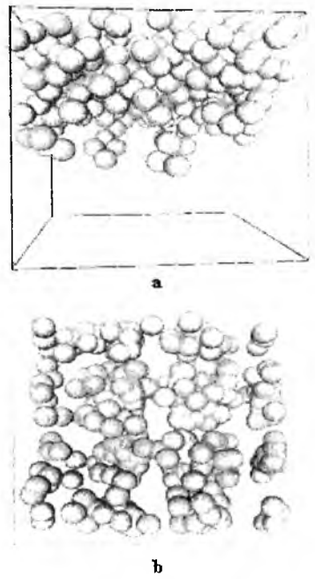


Fig.3. Spatial pattern of arrangement of atoms in *por-Si*: in the plane of perpendicular surface (100) (a), on the part of the surface (100) (b) (T = 300 K).

which allow to estimate the basic state of atomic system [3].

The calculation algorithm means using of atomic basis (it reflects features of the investigating system) which certainly ought to have inverse symmetry. The atomic basis of the primitive tetragonal unit cell of the superlattice represented an infinite silicon free-standing wires with a square cross section at side with 5,43 Å and (100) orientation. It comprised 8 atoms of silicon.

Using the author program code [3], the performances of the basic state of atomic systems for center of Brillouin zone have been received with such variants of experiment requirements: (1) number of plane waves in decomposition of the complete wave function of system was defined by the cutoff energy 12 Ry and has made 705; value of fictitious mass for orbitals – 300 atomic unities, a time step in algorithm of the molecular dynamics – 2 atomic unities, number of iterations of the self-coordination – 20; starting conditions for electronic orbitals were defined by random values of coefficients in

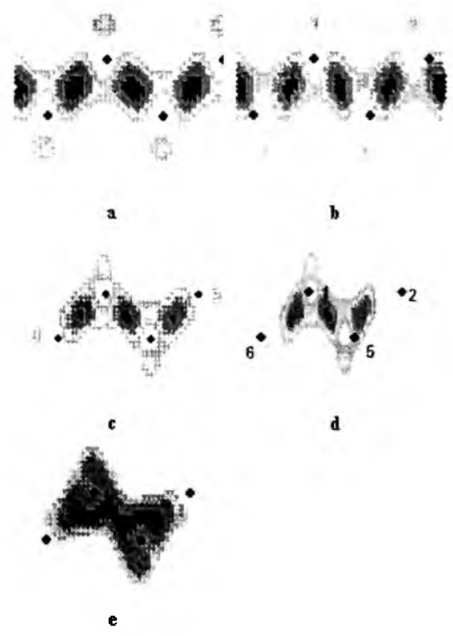


Fig.4. The (110) section of the space valence electron density distribution: (a) for bulk silicon; (b) for thin silicon film with thickness 5,43 Å (not relaxed); (c) for free-standing silicon wire (section along a wire); (d) for free-standing silicon wire (section across a wire with the indication the numbers of atoms of basis); (e) for a cluster from 8 *Si* atoms

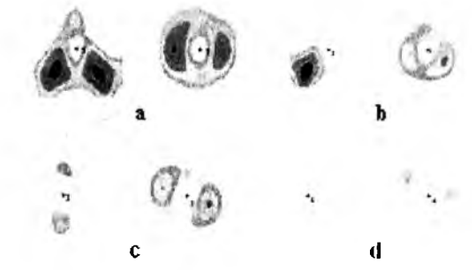


Fig.5. Sections in crossly perpendicular planes of the space valence electron density distribution for free-standing silicon wire in a neighbourhood of atoms of basis with numbers 1(a), 2(b), 3(c), 4(d)

decomposition of the lowest states and zero velocities of their change; interaction of valence electrons with an ion of a atom core was calculated with the help of Hartwigsen, Goedecker, Hutter ionic pseudopotential from first principles which took into account contributions *s*-, *p*-, *d*- orbitals [4]; (2) under other identical requirements, starting conditions for electronic orbitals were defined Hamiltonian matrix diagonalization, which has consisted from functional of a kinetic energy and the Bachelet–Hamann–Schluter ionic pseudopotential which took into account contributions *s*-, *p*-, *d*-orbitals [5] and have been screened by the dielectric function $\varepsilon(G)$ in Thomas-Fermi approximation. Calculations on different starting conditions yielded the similar results.

The analysis of density distribution of valence electrons for the free-standing silicon wires of the infinite length has allowed revealing main features in its spatial structure. Interaction between hairlines which were apart 3,06 Å, is not observed, atoms practically maintain the arrangement as it was in a crystal with inappreciable displacements (about 2%), that reduces thickness of the free-standing wires.

For observation of transformation of electron density at change of dimensionality of substance of silicon from volumetric to a thin film thickness 5,43 Å, is farther to the free wire, and in the end, to a cluster from 8 atoms, on Fig. 4-5 sections of a spatial distribution of electron density of termed objects are given.

Atoms with numbers 1 and 5 of atomic basis are interior atoms of a wire and for them, as it is clear from fig. 5, sp^3-hybridization is maintained, and the surface of a wire is created by atoms 2, 3, 4, 6, 7, 8. From Fig. 4 it is visible, that at that small thickness of a wire, which was explored, each pair of atoms of the surface (presence of pairs is defined by inverse symmetry in atomic basis) has different electronic state which shows distinction in the valence-electron distribution in a neighbourhood of termed atoms. This result shows anisotropy of electron properties of atoms along free-standing wire surface even if cross section of wire was homogeneous on whole length and explains bar wide of luminescence not only by means of scatter of parameters of cross section of free-standing wire.

Conclusions

We obtained by computer Monte-Carlo simulation with atomic potential and methods from the first principles that in por-Si in basic the order of the location of the atoms, inherited from a silicon substrate is saved. Growth of silicon wires occurs perpendicularly to surface of etching. Reconstruction of atoms, similarly to the surface, for closure of broken bonds does not occur. We are appeared anisotropy of electron properties of atoms along free-standing wire surface even if cross section of wire was homogeneous on whole length. This anisotropy explains the bar wide of luminescence not only by means of scatter of parameters of cross section of free-standing wire.

Балабай Р.М. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики Криворізького державного педагогічного університету;

Тарасова О.Ю. - асистент кафедри інформатики та прикладної математики Криворізького державного педагогічного університету.

[1] P.N. Keating. Interatomic potential for Si // *Phys. Rev.*, **145**, pp. 637-649 (1966)
[2] Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели. О механизме образования пористого кремния // *Физика и техника полупроводников*, **34** (9), с. 1130 (2000).
[3] Р.М. Балабай. Обчислювальні методи із перших принципів у фізиці твердого тіла: квантово – механічна молекулярна динаміка. Видавничий дім. Кривий Ріг. 123 с. (2009).
[4] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn // *Phys. Rev. B – Solid State*, **58**(7), pp. 3641-3662 (1998).
[5] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter. Pseudopotentials that work: from H to Pu // *Phys.Rev. B – Solid State*, **26** (8), pp.4199-4228 (1982).

Р. Балабай, О. Тарасова

Електронні властивості вільних ниток пористого кремнію: розрахунок із перших принципів

Криворізький державний педагогічний університет, пр-т Гагаріна, 54, Кривий Ріг, 50086, E-mail: echernonog@gmail.com.

За допомогою методу Монте-Карло ми відтворили процес виготовлення пористого кремнію шляхом електрохімічного травлення зразка кремнію і отримали масив вільних ниток. Ми не спостерігали перебудови обірваних зв'язків, що характерне для поверхні. Для з'ясування електронних властивостей вільних ниток кремнію ми виконали розрахунки з використанням методів із перших принципів: молекулярної динаміки Кар-Парінелло і теорії псевдопотенціалу. Алгоритм обчислень передбачає використання атомного базису (це відображають топологічні особливості досліджуваної системи), який повинен мати зворотну симетрію. Атомний базис примітивної татрагональної комірки суперрешітки представляє собою нескінченну вільну нитку з квадратним поперечним перерізом із стороною 5,43 Å орієнтовану в напрямку [100]. Аналіз карт розподілу густини валентних електронів і спектру валентних електронів, отриманих за допомогою авторського програмного коду, дозволяє пояснити властивості об'єктів, що розглядаються. Так, було визначено, що кожний атом на поверхні нитки малої товщини має різний електронний стан. Це дає можливість визначити наявність анізотропії електронних властивостей атомів уздовж поверхні вільної проволоки пористого кремнію навіть при однорідності перерізу проволоки по всій довжині і пояснити широку смугу фотолюмінесценції не тільки через розкид параметрів перерізу вільних проволок.

Ключові слова: вільні нитки кремнію, електронні властивості, розрахунок із перших принципів.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 295-300

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 295-300

PACS 78.20.-e, 78.20.Ci

ISSN 1729-4428

В.А. Одарич

Структура поверхні природної грані 6H-карбіду кремнію

Київський університет імені Тараса Шевченка, проспект Глушкова 6, м.Київ, 03022, Україна
e-mail: wladodarych@narod.ru

Проведено еліпсометричні дослідження будови приповерхневої зони природних граней росту монокристалів 6H-SiC. Встановлено, що на поверхні зразків існує плівка, за припущенням природного окису (аморфного кварцу), із проміжним шаром іншого політипу на межі між підкладинкою і плівкою, ймовірно кубічного карбіду кремнію. Товщина поверхневої плівки змінюється у межах 4 – 10 нм для різних зразків, товщина проміжного шару може становити від 45 – 60 нм до величини порядка довжини світлової хвилі видного діапазону. В області 1.4 – 4,8 еВ визначено показник заломлення основного матеріалу. Встановлено, що показник поглинання близький до нуля і менше чутливості еліпсометричної методики, тобто приблизно 0,05, за умови врахування поверхневої плівки. Це свідчить про відсутність прямих дозволених переходів у карбіді кремнію аж до 4,8 еВ. Значення показника заломлення близькі до значень показника заломлення кубічного карбіду кремнію.

Ключові слова: Оптичні сталі, еліпсометрія, карбід кремнію, окисна плівка.

Стаття поступила до редакції 04.06.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Карбід кремнію вирощується у модифікаціях цинкової обманки (3C-SiC) та ряду політипів гексагональної (6H, 4H, 2H) та ромбоедричної (15R) симетрій. Вирощування досконалих монокристалів виконується в умовах високотемпературних технологій. Після одержання кристалів вони охолоджуються в досить не контрольованих умовах, тому певний час поблизу поверхні росту монокристала структура речовини може змінюватись порівняно зі структурою в об'ємі. Існують дані [1], що в процесі охолодження щойно утворених монокристалів 6H-SiC поблизу його поверхні утворюється шар кубічного карбіду кремнію достатньо великої товщини в кілька мікрометрів. Крім того, наростає поверхневий шар окису.

Край фундаментального поглинання 6H-SiC міститься поблизу 3 еВ, отже матеріал прозорий у видній області спектра. Встановлено, що цей край обумовлений непрямими міжзонними переходами електронів між абсолютним максимумом валентної зони і мінімумом зони провідності, розташованим поза центром зони Бриллюена в широкій області поблизу точки L. Дослідження спектральних залежностей оптичних сталих може допомогти ідентифікації відповідних електронних переходів у схемі енергетичних зон, зокрема, виявленню початку прямих дозволених переходів, розміщених у глибині області власного поглинання.

Показник заломлення карбіду кремнію виміряно рядом авторів [2 - 7] методом призми та інтерференційним методом [8], спектральна область досліджень обмежена областю прозорості речовини ~ 400 нм. Застосування еліпсометричного відбивального методу дозволило нам розширити область вимірювання на область фундаментального поглинання карбіду кремнію [9], однак при обробці результатів не було враховано поверхневий шар оксиду, нехтування яким спотворює спектри оптичних сталих.

Метою даної роботи було дослідити стан поверхневої області поблизу природньої грані росту монокристалів карбіду кремнію і визначити параметри її. Зокрема визначенню підлягали оптичні сталі – показник заломлення та показник поглинання як матеріалу в об'ємі, так і поверхневих шарів, а також товщини шарів, якщо вони проявляться еліпсометрично.

І. Методика вимірювання та зразки

Еліпсометричні виміри виконано в спектральній області 1,4 – 4,8 еВ за кімнатної температури на кількох зразках з відбивальною поверхнею, яка являла собою грань росту (0001), оптична вісь була перпендикулярна відбивальній поверхні. Виміри виконано на фотометричному еліпсометрі. Джерелом світла слугувала воднева і ртутна лампи, а також лампа розжарення. Кут падіння світлової хвилі на досліджуваний зразок становив 65° та 71°.

Вимірюваними величинами у даному методі були еліпсометричні параметри cosΔ і tgψ, де Δ – різниця фаз між p- і s- компонентами електричного вектора відбитої світлової хвилі, а tgψ – відношення коефіцієнтів відбивання в p- і s- площинах зразка. У застосованому фотометричному методі [10] еліпсометричні параметри обчислюють за значеннями інтенсивностей відбитого світла, виміряними в різних поляризаціях. Параметри будови відбивної системи, оптичні сталі та товщини знаходили з допомогою пакета еліпсометричних програм [11], побудованих на ітераційному методі.

Для збільшення чутливості еліпсометричної методики вимірювали також головний кут – кут падіння, на якому за його означенням $\Delta = 90°$. Головний кут знаходили, вимірюючи cosΔ на трьох-чотирьох кутах падіння по обидві сторони від головного кута. В околі головного кута (± 0,25°) залежність cos Δ від кута падіння є лінійною, значення головного кута знаходили, як той кут падіння, на якому $\cos \Delta = 0$.

Зразки одержано методом направленої кристалізації, еліпсометричні дослідження проведено при відбиванні світла від природніх граней росту кристалів.

II. Одержані результати та їх обговорення

На рис. 1а наведено результати досліджень на грані росту такого окисленого зразка [9]. Оптичні сталі знайдено за виміряними значеннями еліпсометричних параметрів у моделі напівнескінченного середовища, тобто без врахування поверхневого шару.

У даному разі відбивання від системи відбувається майже так, як і від ізотропної речовини з оптичними сталими n_o і κ_o, що належать до поляризації E⊥c, де E – електричний вектор світлової хвилі, а c – оптична вісь кристала. Дійсно, знайдені в [12] коефіцієнти відбивання в p- і s- площинах можна подати у вигляді ($n_{1o} = n_{1e} = 1$ і $n_{2o} = n_o$, $n_{2e} = n_e$)

$$r_s = \frac{\cos\phi - \sqrt{n_o^2 - \sin^2\phi}}{\cos\phi + \sqrt{n_o^2 - \sin^2\phi}}, \quad r_p = \frac{n_o\cos\phi - \sqrt{1 - \sin^2\phi / n_e^2}}{n_o\cos\phi + \sqrt{1 - \sin^2\phi / n_e^2}}, \quad (1)$$

де φ – кут падіння на поверхню, а n_o і n_e – головні значення показника заломлення кристала для звичайної (o) та незвичайної (e) хвиль. Залежність коефіцієнта відбивання від n_e є слабкою, оскільки у виразі для r_p доданок $\sin^2\varphi/n_e^2 \ll 1$.

Ми вважаємо, що деякі особливості спектрів оптичних сталих обумовлені відхиленням реальної відбивної системи від ідеальної, а саме ігноруванням поверхневим шаром. Зокрема, у видній області спектра, де карбід кремнію прозорий, спостерігаємо відмінний від нуля показник поглинання ~ 0,1, хоча за таких значень показника поглинання зразки повинні бути непрозорими. На довгих хвилях

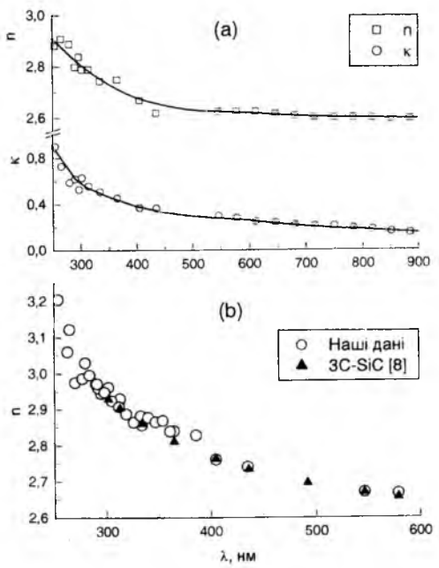


Рис. 1. Спектри показника заломення n та показника поглинання κ карбіду кремнію, обчислені без врахування (a) та із врахуванням (b) поверхневого шару.

показник заломлення близький до значень, одержаних призмовим методом [2 - 7], вільним від впливу стану поверхні, однак у короткохвильовій області спостерігається розходження, а в [9] у спектрах проявився навіть максимум. Отже, без врахування поверхневого шару значення оптичних сталих і їх спектральні залежності значно спотворені.

Визначення параметрів тонких поверхневих шарів, особливо показника заломлення, є задачею непростою, еліпсометричні виміри повинні виконуватись за оптимальних умов. Зокрема, чутливість еліпсометричних параметрів до поверхневих шарів найвища, коли виміри проводити поблизу головного кута падіння. Виміри головного кута Φ та параметра tgψ на цьому куті (еліптичності) виконано на пяти зразках, на різних гранях кожного зразка, в різний час і по кілька разів на кожному із зразків. Результати вимірювання подано на діаграмі вимірюваних величин (рис. 2), кожна пара Φ і tgψ представлена на такій діаграмі точкою.

Видно, що різні кристали відрізняються параметром tgψ і менше – головним кутом Φ. Такий вигляд розподілу експериментальних точок викликає припущення, що він відповідає різним товщинам поверхневої плівки.

В моделі підкладинка (прозорий діелектрик) + прозора плівка теоретична крива, яка описує залежність головного кута і еліптичності від товщини плівки, починається від кута Брюстера підкладинки, в даному разі монокристалічного карбіду кремнію.

У випадку анізотропної підкладинки, коли оптична вісь перпендикулярна до поверхні зразка,

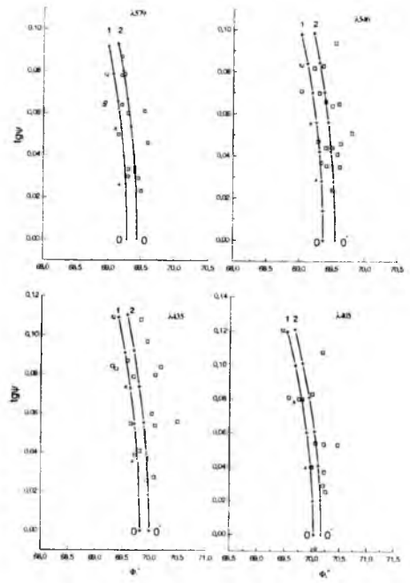


Рис. 2. Експериментальні значення головного кута Φ та еліптичності tg ψ (квадратики) у порівнянні із теоретичними залежностями Φ і tg ψ від товщини поверхневого шару (суцільні криві). Числа біля символів на теоретичних кривих вказують товщину плівки у нм.

кут Брюстера $\Phi_{Бр}$ легко знайти, прирівнявши до нуля чисельник виразу для r_p із (1)

$$tg\Phi_{Бр} = n_e\sqrt{\frac{n_o^2 - 1}{n_e^2 - 1}}.$$

У табл.1 подано літературні значення показників заломлення і обчислені нами значення кутів Брюстера. На рис. 2 цим кутам відповідають точки з позначкою "0".

Із зростанням товщини плівки еліпсометричні параметри змінюються від кута Брюстера підкладинки вздовж певної кривої, яка розгортається в область менших кутів падіння (показник заломлення плівки менший за показник заломлення підкладинки) або в область більших кутів падіння (показник заломлення плівки більший за показник заломлення підкладинки). Кожній із кривих відповідає певне значення показника заломлення плівки. Поблизу кута Брюстера, від якого починаються криві однакового показника заломлення, їх густина буде великою і невелика похибка вимірювання еліпсометричних параметрів спричинить велику похибку обчислюваних значень параметрів плівки, особливо показника заломлення.

Обрахунок експериментальних даних, поданих на рис. 2, з допомогою автоматизованої програми [11] давав значення показника заломлення плівки від близьких до одиниці (коли виміряні значення головного кута менші за кут Брюстера) до кількох одиниць (якщо головний кут перевищує кут Брюстера). Такі значення очевидно є не реальними. Тобто, показник заломлення таких тонких плівок оксиду, які утворюються у процесі витримування на повітрі, важко визначити з достатньою точністю.

Однак природньо допустити, що на поверхні карбіду кремнію в умовах тривалого часу зберігання на повітрі утворюється плівка природнього окису, яким є двоокис кремнію, швидче за все аморфної модифікації. На рис. 2 криві 1 відображають зміну еліпсометричних параметрів із зміною товщини окисної плівки аморфного кварцу, розташованої на поверхні гексагонального карбіду кремнію. При цьому кожна із кривих починається від кута Брюстера підкладинки, тобто від точки, що відповідає нульовій товщині плівки.

При обчисленні теоретичних кривих ми користувались показником заломлення ефективного середовища n* та показником заломлення аморфного кварцу SiO_2, значення яких наведено у табл. 1. Ефективним середовищем будемо називати таке ізотропне середовище, яке має ті ж значення кута Брюстера, що й даний анізотропний матеріал, в даному разі карбід кремнію. Тобто показник

Таблиця 1

Значення показників заломлення карбіду кремнію 6H-SiC для звичайної no та незвичайної ne хвиль [2], обчислені значення кута Брюстера ФБр, показник заломення n* еквівалентного середовища, а також показники заломлення 3C-SiC та аморфного кварцу SiO_2 для різних довжин хвиль λ .

Λ, НМ	6HSIC				3C-SIC[7]	SiO_2[13]
	n_o	n_e	$\Phi_{Бр}$	n*		
579	2,651	2,697	69,29	2,645	2,6557	1,45882
546	2,663	2,711	69,364	2,655	2,6684	1,4601
435	2,73	2,787	69,824	2,721	2,7337	1,46675
405	2,761	2,822	70,031	2,752	2,7625	1,4696

заломення еквівалентного ізотропного середовища, наведений у табл. 1, обчислено за формулою $n^* = tg\Phi_{Бр}$. Заміна реального анізотропного середовища еквівалентним спрощує обчислення теоретичних кривих, практично не впливаючи на результат, коли товщина поверхневої плівки становить кілька нанометрів, як у даному випадку.

Експериментальні точки на рис. 2 розташовуються помітно правіше від кривих 1. Це може означати, що кут Брюстера підкладинки для деяких із зразків дещо більший за кут Брюстера 6H-SiC. Таке збільшення кута Брюстера спостерігається на всіх довжинах хвиль.

Зміна кута Брюстера досліджених природніх граней карбіду кремнію порівняно із кутом Брюстера гексагонального політипу цієї сполуки може бути пов'язана із зміною показника заломення у приповерхневому шарі. Зокрема причиною такої зміни може бути утворення шару кубічної 3C-модифікації цієї сполуки товщиною кілька мікрометрів на поверхні кристалу у процесі охолодження печі [1].

За показниками заломлення гексагонального [2] і кубічного карбіду кремнію [7] було обчислено криву проміжного шару кубічного карбіду кремнію на гексагональному карбіді кремнію, а також криву оксидного шару, що розміщується на кубічному карбіді кремнію. Схема такої двошарової системи наведена на рис. 3, а її параметри – в табл. 1. Порівнюючи дані табл.1 із позначеннями рис. 3, слід взяти до уваги, що $n_{3o} = n_o$, $n_{3e} = n_e$, n_2 – показник заломлення 3C-SiC, n_1 – показник заломлення SiO_2.

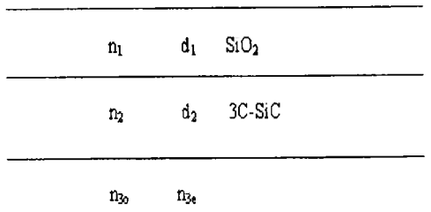


Рис. 3. Схема будови приповерхневої області грані росту монокристалів карбіду кремнію.

Крива плівки кубічного кремнію має вигляд дуги. Вона починається від кута Брюстера гексагонального карбіду кремнію (точка 0 на рис. 2) і зі зростанням товщини плівки розгортається в область більших кутів падіння, причому значення еліптичності (параметра tg ψ) спочатку зростають, потім зменшуються, досягаючи нуля через половину періоду (коли товщина плівки становить 45 – 60 нм в залежності від довжини світлової хвилі) при деякому куті падіння (точка 0*) на рис. 2. Максимальне значення еліптичності не перевищує 0,003, відповідна дугоподібна крива йде дуже близько до осі абсцис і тому на рис. 2 її не наведено.

Таким чином, збільшення кута Брюстера природних граней гексагонального карбіду кремнію дійсно можна пояснити існуванням прошарку кубічного карбіду кремнію з товщиною від 45 – 60 нм і більше.

Крива окису аморфного кварцу на кубічному карбіді кремнію (крива 2) наведена на рис. 2. Вона практично паралельна кривій 1 окису на поверхні гексагонального карбіду кремнію, зміщена в область більших кутів падіння і добре описує розташування експериментальних точок. Видно, що товщина плівки змінюється у межах від 3 до 12 нм.

За виміряними значеннями еліпсометричних параметрів з допомогою пакета [11] автоматизованих програм проведено обчислення показника заломлення підкладинки і товщини поверхневої плівки. За показник заломлення поверхневої плівки обирали показник заломлення аморфного кварцу. Одержаний спектр показника заломлення підкладинки подано на рис. 1b у порівнянні із показником заломлення кубічного карбіду кремнію. Середні арифметичні значення товщини плівки та квадратичної похибки, знайдені із вимірів на всіх довжинах хвиль дослідженого діапазону, наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Товщини d поверхневого шару окису на поверхні досліджених зразків

ЗРАЗКИ	1	2	3	4	5
d(нм)	9,1	4,1	9,3	7,5	10
Δd (нм)	0,7	0,3	0,7	0,2	0,5

Товщини поверхневого шару змінюються у межах від 4,1 (зразок 2) до 10 нанометрів (зразок 5).

III. Обговорення результатів

Із рис. 1b видно, що одержані нами показники заломлення збігаються з показниками заломлення кубічної модифікації карбіду кремнію. Це може означати, що товщина шару кубічного карбіду кремнію на досліджених нами зразках перевищує довжину світлової хвилі. Фактично світлова хвиля відбивається від напівнескінченного середовища, яким є кубічна модифікація карбіду кремнію, вкритого плівкою швидше за все оксиду.

Поглинання у кубічному карбіді кремнію починається від 530 нм і обумовлене непрямими електронними переходами з коефіцієнтом поглинання порядка $K = 10^4$ см$^{-1}$. Це означає, що шар кубічного карбіду кремнію є непрозорим уже при товщинах, більших 1 мкм. З іншого боку, таким коефіцієнтам поглинання відповідають значення показника поглинання $\kappa = \lambda \cdot K/4\pi = \sim 0{,}05$, які перебувають на межі похибки еліпсометричного методу. Тому у наших вимірах його виміряти не вдалося. Значення ж показника поглинання $\kappa \sim 0{,}1$, отримувані при обрахунку еліпсометричних даних у моделі напівнескінченного середовища (див. рис. 1a), відчутно перевищують показник поглинання 0,05 кубічного карбіду кремнію у видній області спектра

і обумовлені існуванням поверхневого шару швидче за все оксиду кремнію.

Спектр показника заломлення описується дисперсійною формулою з резонансом поблизу 7,63 еВ. У напівпровідниках, що кристалізуються в тетраедричних фазах, цей резонанс обумовлений переходами у сідловій точці густини станів.

В дослідженій області спектра аж до приблизно 4,8 ев в спектрах оптичних сталих відсутні прояви прямих дозволених переходів. Цей висновок не протирічить експериментальним [1, 15 – 18] та теоретичним [14] дослідженням оптичних властивостей карбіду кремнію в області фундаментального поглинання. Так, в [17, 18] безпосередніми вимірами пропускання, проведеними на тонких пластинах монокристалічного матеріалу, показано, що поглинання від краю аж до 4,6 еВ (~265 нм) в карбіді кремнію обумовлене непрямими електронними переходами і коефіцієнт поглинання не перевищує $K = 4 \cdot 10^4$ см$^{-1}$. Найнижчий прямий електронний перехід спостерігається можливо поблизу 4,6 еВ. В [1] в спектрах відбивання спостережено слабкий перегин поблизу 4,6 еВ, який інтерпретовано як пов'язаний із прямими електронними переходами $\Gamma_{15} - \Gamma_1$ в центрі зони Бриллюена. В спектрах діелектричної проникності [15, 16] найнижчий прямий електронний перехід спостерігається як слабкий край поглинання при 4,8 еВ. Теоретичні обрахунки [14] також не виявляють структури у спектрах діелектричної проникності в області до 5 еВ, пов'язаної з прямими електронними переходами.

Висновки

Спектр показника заломлення, одержаний із еліпсометричних даних, збігається із спектром показника заломлення кубічного карбіду кремнію. Одержані еліпсометричні дані можна пояснити існуванням на поверхні природної грані росту кристалів 6HSiC шару кубічного карбіду кремнію з товщиною, що перевищує глибину проникнення світлової хвилі у матеріал і досягає, можливо, кількох мкм.

На поверхні досліджених граней росту існує плівка, швидше за все природного окису SiO_2. Товщина плівки змінюється від зразка до зразка і перебуває у межах 4 – 10 нм.

За умови врахування плівки показник поглинання досліджених об'єктів близький до нуля і таким чином в спектральній області від 890 до 260 нм не спостережено проявів прямих міжзонних електронних переходів.

Одарич В.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, старший науковий працівник.

[1] B.E. Wheeler. UV reflectivity of α- and β-SiC // *Sol. St. Communs,* 4, pp. 173–177 (1966).
[2] A.K. Ramdas. Thermo-optic behaviour of silicon carbide // *Proc. Indian Akad. Sci.,* **34A**(2), pp.136-140 (1951).
[3] P.T.B. Shaffer. Refractive index, dispersion and birefringence of silicon carbide // Appl.Opt., 10 (5), pp.1034–1036 (1971).
[4] J.A. Powell. Refractive index and birefringence of 2H silicon carbide // Journ. Opt. Soc. Amer., 62 (3), pp.341–344 (1972)
[5] А.Н.Пихтин, В.Т.Прокопенко, В.С.Рондарев, А.Д.Яськов. Коэффициент преломления света в карбиде кремния // Опт. и спектр., 43 (4), сс.711–716 (1977).
[6] Ю.М.Таиров, В.Ф.Цветков, Ю.Лаухе. Эллипсометрические исследования монокристаллов карбида кремния // ФТТ, 19 (12), сс.3653–3656 (1977).
[7] P.T.B. Shaffer. Refractive index and dispersion of beta silicon carbide // J. Opt. Soc. Amer., 59 (11), pp. 1498–1498 (1969).
[8] W.J.Choyke, L.Patrick. Refractive index and low-frequency dielectric constant of 6H-SiC // J. Opt. Soc. Amer., 58 (3), pp.377–379 (1968).
[9] В.А. Одарич. Оптические постоянные α-SiC(6H) в области собственного поглощения // Ж. прикл . спектр., 15 (1), сс.160–162 (1971).
[10] В.А. Одарич. Измерение малых величин эллипсометрических параметров // Заводская лаб., 43 (9), сс.1093–1095 (1977).
[11] В.А.Макара, В.А.Одарич, Т.Ю.Кепич, Т.Д.Преображенская, О.В.Руденко. Прибор и методы измерения параметров и степени однородности пленочных структур // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, №3(81), сс.40–46 (2009).
[12] В.А. Одарич. Отражение света на границе раздела двух анизотропных сред // Изв. Вуз'ов. Физика, №5, сс. 97–101 (1991).
[13] И.М.Нагибина, В.К. Прокофьев Спектральные приборы и техника спектроскопии. Машиностроение, Л. 323 с. (1967).
[14] M.Riohlfing, J.Pollmann. Dielectric function and reflectivity spectrum of SiC-polytypes // Phys. Rev. B, 63 (12), pp. 125201–1/ 125201–9 (2001).
[15] C. Cobet, K. Wilmers, T. Wethkamp, N.V. Edwards, N. Esser, W. Richter. Optical properties SiC investigated by spectroscopic ellipsometry from 3,5 to 10 ev // Thin Solid Films, 364, (1–2), pp. 111–113 (2000)

[16] O. P. A. Lindquist, K. Jarrendahl, S. Peters, J.T. Zettler, C. Cobet, N. Esser, D. E. Aspnes, A. Henry, N. V. Edwards. Ordinary and extraordinary dielectric functions of 4H- and 6H-SiC from 3,5 to 9 ev // Appl. Phys. Letters, 78 (18), pp. 2715– 2717 (2001).
[17] W.J.Choyke, L.Patrik. Higher absorption edges in 6H-SiC // Phys. Rev., 172 (3), pp. 769– 771 (1968).
[18] W. J. Choyke, L. Patrik. Higher absorption edges in cubic SiC // Phys. Rev., 187 (3), pp. 1041– 1043 (1969).

V.A. Odarych

Surface Structure of 6h- Silicon Carbide Natural Face

Taras Shevchenko Kyiv National University, pr. Gloushkova, 2, Kyiv, Ukraine, 03022,
e-mail: wladodarych@narod.ru

Ellipsometric investigation of the near-surface region structure was made on monocrystal natural fases. It is shown, that on the samples surface there is film, probably of natural oxide SiO_2, with an intermediate layer of other polytype, perhaps cubic silicon carbide, on a boundary between underlayer and film. The surface film thickness changes from 4 to 10 nm for different samples, the thickness of intermediate layer can make from 45 – 60 nm to an value about visible light wave length. In a region 1,4 – 4.8 ev refraction indices of basic material is determine. It is shown, that absorption indice is near to the zero, less then the elipsometric method sensitivity, that is approximately 0,05, on condition of taking into account of surface film. It testify to absence of the direct allowed transitions in the silicon carbide up to 4,8 ev. Values of refraction index are close to the values of cubic silicon carbide refraction index.

Keywords: Optical constants, ellipsometry, silicon carbide, oxide film.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 301-310

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 301-310

УДК 548.39:539.2

ISSN 1729-4428

М.О. Бондаренко[1], В.А. Мечник[1], О.О. Куракевич[2], М.В. Супрун[1], Д.Л. Коростишевський[1]

Механізми масопереносу і структуроутворення в алмазовмісній системі при наявності енергетичних бар'єрів

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, тел. (044)467-56-25. , e-mail:bond@ism.kiev.ua
[2]Інститут мінералогії та фізики твердого тіла, університет П'єра та Марії Кюрі,
Париж 6, 140, вул. Лурмель, 75015 Париж, Франція

Досліджено вплив тиску і тривалості перебування під тиском на кінетику усадки, механізми масопереносу, структуру і властивості композиційних алмазовмісних матеріалів на основі порошків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому. Аналіз здійснено на основі базових принципів математичного моделювання з використанням даних, отриманих за допомогою рентгеноспектрального та рентгенодефракційного аналізів. На основі порівняння результатів розрахунків і експерименту зроблено висновок про домінуючі механізми формування особливої структури перехідної зони матриці біля зерен алмаза. Встановлено та доведено можливість отримання таких композитів з наперед заданими властивостями.

Ключові слова: композит, усадка, кінетичні константи, механізми масопереносу, алмаз, залізо, мідь, олово, диборид хрому, фазові перетворення, структура, властивості.

Стаття поступила до редакції 03.03.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на основі порошків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому в залежності від способу і технологічних режимів їхнього отримання та складу вихідних речовин можуть мати різну структуру і фізико – механічні властивості [1]. Необхідність розгляду властивостей таких КАМ спричинена широким застосуванням їх у виробництві відрізних кругів, свердлувальних та шліфувальних інструментів, а також канатних пилок для каменеобробної і будівельної промисловостей. Інтенсивний розвиток в області таких КАМ обумовлений ще й такими обставинами. По-перше, в початковому стані складові композити мають добру здатність до пресування, що дозволяє отримувати КАМ різної форми і виготовляти на їх основі відповідні інструменти. По-друге, присутність рідкої фази при відносно низькій температурі спікання дозволяє зберегти характеристики міцності алмаза. По-третє, такі композити мають здатність до самозагострювання. По-четверте, введення до складу вихідних речовин різного типу добавок з тими чи іншими властивостями дозволяє змінювати властивості КАМ, що розширює межі їхнього використання.

До недоліків таких КАМ слід віднести поширену недосконаліть формування металевої матриці навколо частинок алмаза, що супроводжується утворенням графіту, порожнин, відколів, мікротріщин і навіть тріщин по усій висоті алмазовмісного шару [1]. Усе це суттєво знижує алмазоутримання і, як наслідок, зносостійкість інструментів.

На сьогодні стан теоретичних і експериментальних досліджень у цій області можна охарактеризувати як етап інтенсивного аналізу різних факторів, що впливають на структуру і властивості КАМ. Не дивлячись на велику кількість публікацій [2 – 5], багато питань ще зараз залишається дискусійними і потребують ретельного вивчення. Так, зокрема, в [6] встановлено, що надлишок дибориду хрому (CrB_2) чи недостатня температура спікання не дозволяє отримати КАМ з високими механічними властивостями, і, навпаки, висока температура спікання та недостача CrB_2 погіршують ці властивості. Водночас не досліджені процеси утворення неоднорідностей під впливом тиску [7] та тривалості видержування під тиском [8], які можуть істотно впливати на властивості та експлуатаційні параметри КАМ. В першому випадку в систем тверді компоненти (Fe і CrB_2) вимушують евтектичну рідину α – Cu – Sn – Ni мігрувати від поверхні алмаза всередину матриці, що приводе до окрихчування, відколів, тріщин та передчасного випадіння алмазів з

матриці композиту. У випадку недостатнього тиску евтектична рідина навпаки перешкоджає здифундувати вуглецю в щільно упаковану обє'мноцентричну гратку α – Fe та Cr чи B (CrB_2), що є причиною утворення графіту в перехідній зоні [1, 7].

Усі ці обставини не дозволяють прогнозувати поведінку таких систем в процесі спікання, що сильно ускладнює отримання КАм з наперед заданими властивостями. Тим не менш в [9] було показано, що аналіз процесів, які впливають на структуру і властивості сплавів Fe – Cu – Sn – Ni і Fe – Cu – Sn – Ni – CrB_2, зручно проводити за допомогою кінетичного аналізу. Для технології отримання КАМ з високими вимогами до структури і властивостей необхідно вивчити кінетику процесів при спіканні певної системи та виявити основні чинники вдосконалення структури, а далі переходити до інших систем.

В даній роботі ми представляємо результати дослідження впливу p – t умов гарячого пресування на кінетику усадки, механізми масопереносу і структуроутворення в системі алмаз – Fe – Cu – Sn – Ni – CrB_2, які можуть бути використані для розробки нових КАМ з необхідними функціями щодо практичного застосування.

I. Матеріали і методи дослідження

В якості вихідних речовин для виготовлення зразків КАМ використовували порошки алмаза АС160Т зернистістю 400/315 (Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України), заліза ПЖ1М2 (ГОСТ 9849 – 74), міді ПМС – 1 (ГОСТ 4960 – 75), нікелю ПНЭ – 1 (ГОСТ 9722-79), олова ПО – 1 (ГОСТ 9723 – 73) і дибориду хрому, що містить 70,62% хрому та 29,30% бору (Донецький завод хімічних реактивів). Порошки металів і дибориду хрому піддавали механічному обробленню в барабанному млині з використанням розмельних куль із високощільної алюмоксидної кераміки в режимі сухого млива. Швидкість обертання млина становила 200 об/хв., що забезпечувало ударно – зсувну дію куль на порошки. Співвідношення маси куль і порошків становило 5:1, тривалість оброблення –10 год. Розміри вихідних порошків не перевищували 5 мкм. Порошкову суміш змішували у спиртовому середовищі за схемою 49,98 % Fe – 31,36 % Cu – 8,82 % Ni – 7,84 % Sn – 2 % CrB_2 (тут і далі % за масою).

Алмазовмісну суміш одержали в інший спосіб. В отриману суміш додавали алмазний порошок із розрахунку 1,54 карата на 1 $см^3$ шихти (що відповідає відносній концентрації К = 35) та перемішували до потрібної якості без використання розмельних куль. Наважки шихти в потрібній кількості закладали в спеціальні форми, які виготовлені з жаростійкого сплаву ХН77ТЮР (ГОСТ 5632 – 72), і за кімнатної температури та тиску 100 МПа отримали брикети діаметром 10 мм. Брикети в цих самих формах піддавали вільному спіканню в муфельній печі SNOL 72/100 при температурі 800 °С протягом однієї години та наступному гарячому пресуванні на гідравлічному пресі ПГР 400 10Т. Контактуючі поверхні форми і преса ізольовані між собою азбестовими матеріалами. Швидкість остигання зразків в процесі пресування становила 10°С/хв. Зміна тиску p і тривалості перебування під тиском t служила критеріями зміни усадки, кінетичних констант, механізмів масопереносу, структури і властивостей КАМ.

Зразки 1 – 3 пресували при тиску 100 МПа протягом відповідно 1 хв, 2 хв і 3 хв, зразки 4 – 6 – 160 МПа протягом 1 хв, 2 хв і 3 хв, зразки 7 – 9 – 200 МПа протягом 1 хв, 2 хв і 3 хв з одночасним фіксуванням лінійної усадки l за допомогою електронного індикатора DIGICO 10 (TESA, Швейцарія) з цифровим відліком при кроці дискретності 0,001 мм.

При вимірюванні лінійної усадки для кожного значення тиску виконували не менше чотирьох випробувань. За результатами випробувань визначали математичні характеристики: математичне сподівання ΔE величини лінійної усадки Δl_i, середнє квадратичне відхилення $\sigma = \sqrt{1/m_j \sum_{j=1}^{m_i} (\Delta E - \Delta l)^2}$, варіаційний коефіцієнт $\upsilon = \left(\sigma / \Delta E\right) 100\%$, середню похибку варіаційного коефіцієнта $\sigma_\upsilon = \sqrt{0.5\upsilon^2 / 100} \sqrt{m_j}$, середню похибку середнього арифметичного відхилення $\delta = \left(\sigma_\upsilon / \sqrt{m_i}\right) 100\%$, де m_i – число випробувань. Для обробки приймали ті дані середньоарифметичних значень величини лінійної усадки, для яких $\delta \le 5$ %. За експериментальними даними лінійної усадки l розрахували швидкість відносної усадки $d\alpha / dt$.

Структуру зразків досліджували за допомогою електронного мікроскопа Zeiss 50XVP, оснащеного енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA – 450 «Oxford Instruments». Фазовий склад зразків контролювали на дифрактометрі Philips PW 1820 (проміння CuK_2 і CoK_2) в діапазоні кутів $10 \le 2\Theta \le 140°$ з кроком 0,03°, час сканування 10 с. Мікротвердість зразків вимірювали мікротвердоміром ПМТ – 3 з використанням індентора Вікерса за навантаженням 4,91 Н. Відбитки наносили в матриці далеко від межі контакту алмаз-матриця. Розміри відбитків вимірювали при збільшенні у 25 разів. При цьому кожний зразок випробували не менше п'яти разів. Дослідження міцності на згин та стискання здійснювали за стандартною методикою (похибка ≤ 5 %).

II. Результати дослідження та їх обговорення

Експериментальні результати залежності лінійної усадки l від часу гарячого пресування t зразків 3,6 і 9 наведено на рис. 1,а (криві 1 – 3 відповідно), а її

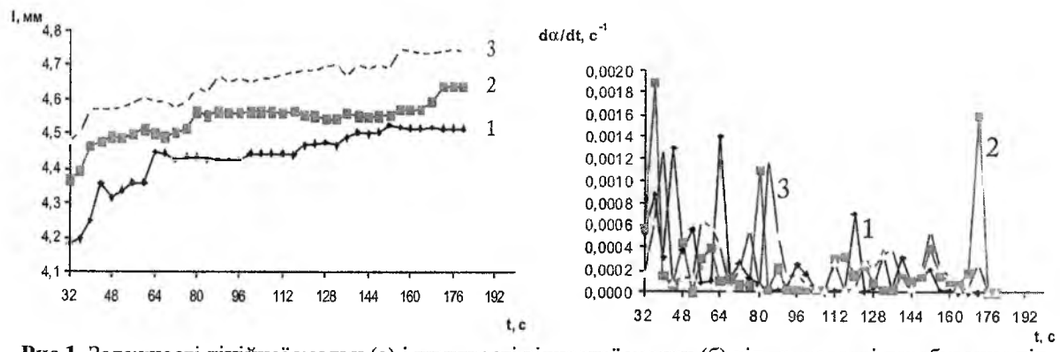


Рис.1. Залежності лінійної усадки (а) і швидкості відносної усадки (б) від тривалості перебування під тиском для зразків 3, 6 і 9: 1 – p = 100 МПа (зразок 3); 2 – p = 160 МПа (зразок 6); 3 – p = 200 МПа (зразок 9).

швидкості $d\alpha / dt$ – на рис. 1,б.

Згідно з рис. 1,а маємо зростання лінійної усадки для зразка 3, отриманого при тиску 100 МПа. При цьому на кривій усадки чітко спостерігається багатоступеневе зростання на різних інтервалах процесу. Слід відзначити, що при гарячому пресуванні сплавів на основі порошкової суміші Fe – 31,36 % Cu – 8,82 % Ni – 7,84 % Sn – 2 % CrB_2 було виявлено двухстадійний механізм ущільнення (див. рис. 1,а і 3,а [9]). Крім того усадка у цьому випадку була дещо меншою порівняно з усадкою для КАМ і у двічі скоріше виходила на стаціонарний режим. Це означає, що введення алмазів до порошкової суміші спричиняє додаткове ущільнення твердих компонентів, яке супроводжується структурно-фазовими перетвореннями та зміною механізмів масопереносу. Отже відмінність значень усадки в різних інтервалах гарячого пресування зразка 3 означає, що механізм масопереносу багатостадійний і складний, що обумовлено взаємодією компонентів, в тому числі і алмазних зерен з матрицею композиту.

Перед тим, як пояснити фізичний зміст отриманої залежності усадки від часу, проаналізуємо спочатку процеси та явища, які відбуваються на етапі вільного спікання.

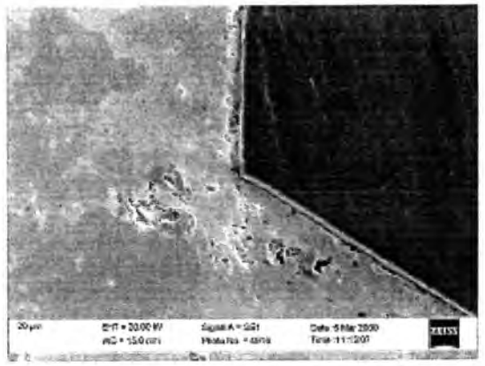
В досліджуваній системі евтектична рідина α – Cu – Sn – Ni під дією капілярних сил змочує тверді частинки заліза і дибориду хрому, що впливає на усадку і механізм масопереносу.

З моменту утворення рідкої фази, яка частково розчиняє тверді компоненти матриці в системі паралельно дифузії протікають ще й суто хімічні процеси, які впливають на структуру і властивості КАМ. Відомо [10,11], що в системі Cu – Sn за температури ≥ 500°С внаслідок дифузії олова в міді і, навпаки, міді в олова утворюються β –, γ –, δ – і ε – фази, які супроводжуються розширенням сплаву. В системі Ni – Sn в діапазоні температури 760 – 925 °С має місце термічний ефект з утворенням Ni_3Sn та Ni_3Sn_4, а в системі Fe – Ni – $FeNi_3$.При гарячому пресуванні в досліджуваній системі (зразок 3) відбувається додаткове ущільнення твердих фаз α – Fe, CrB_2 і алмазних зерен, що створює сприятливі умови для нових процесів чи ефектів, які впливають на структуру і властивості КАМ. У зв'язку з цим зупинимося на аналізі швидкості відносної усадки $d\alpha / dt$.Як бачимо (див. рис. 1,б, крива 1), що залежність $d\alpha / dt$ для зразка 3 має нелінійний характер, де чітко спостерігається велика кількість як сильних, так і слабких піків. Ці піки чи відхилення від лінійності вказують на те, що взаємодія між компонентами системи в різних інтервалах процесу відбувається по –різному. Піки, що спостерігаються на залежностях швидкості усадки в початкові та середні моменти часу вказують на перегрупування твердих компонентів і зміну механізму масопереносу. Присутність великої кількості слабких піків на цій залежності при більшій тривалості перебування зразка під тиском може означати, що дана система перебуває в перехідному стані, де може мати місце дифузія, взаємодифузія і гетеродифузія між елементами чи навіть зміна природи взаємодії. Лише при досить тривалому часі швидкість усадки стабілізується, що вказує на стабільний стан системи і повне ущільнення її складових. Проаналізуємо кінетику усадки в умовах підвищеного тиску. Видно, що усадка для зразків 6 і 9, отриманих при тиску 160 і 200 МПа, зростає порівняно з усадкою для зразка 3, отриманого при меншому тиску (див. рис. 1,а, криві 2, 3 і 1 відповідно). Це означає, що в системі відбувається подальше ущільнення складових, зміна механізмів масопереносу і відповідні перетворення. Що стосується залежності швидкості усадки, пов'язаної зі зростанням тиску, то тут є такі особливості:

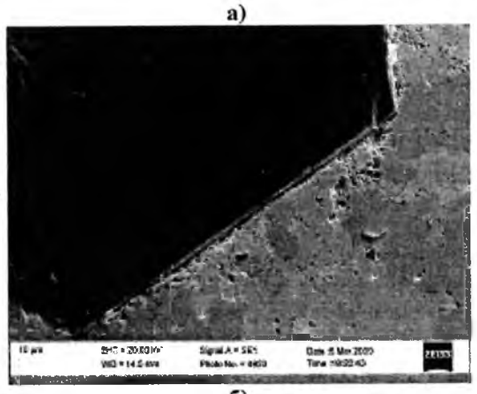
– положення максимумів на кривій швидкості усадки для зразка 3 зсунуті в бік меншого часу (див. рис. 1, б, крива 1);

– на кривій швидкості усадки для зразків 6 і 9 на заключному етапі гарячого пресування спостерігаються піки (див. рис. 1,б, криві 2 і 3), яких не було на аналогічній залежності для зразка 3.

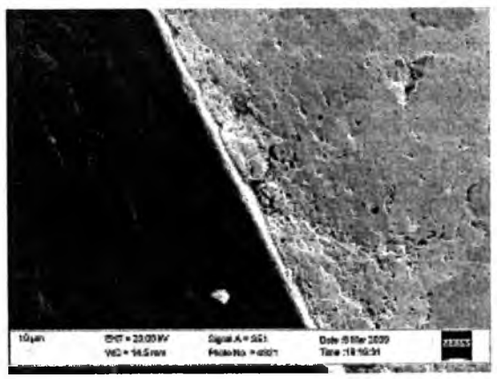
Усе це означає, що в досліджуваній системі при значеннях тиску 160 і 200 МПа та часу в межах 160 – 180 с проходять процеси, які не могли відбутися при меншому тиску (100 МПа). Зауважимо, що ці процеси впливають не тільки на кінетику усадки, а й на структуру та властивості КАМ. Отримані дані



а)



б)



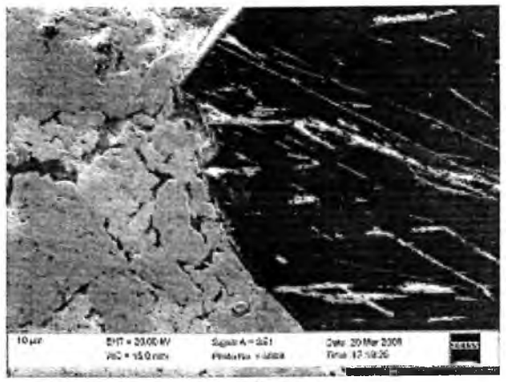
в)

Рис. 2. SE1 – зображення поверхні контакту алмаз – матриця зразків, отриманих гарячим пресуванням за тиску 100 МПа (а – зразок 1), 160 МПа (б – зразок 4), 200 МПа (в – зразок 7) протягом 60 с.

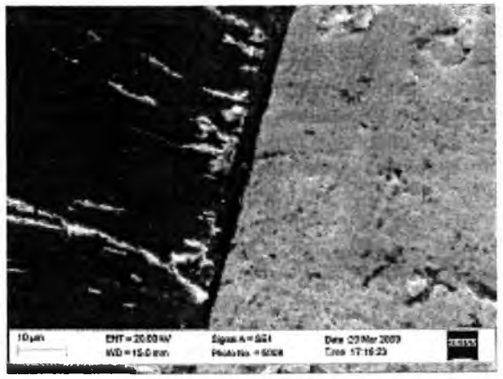
свідчать, що технологічні режими отримання зразка 9 є найбільш вагомими для технології отримання КАМ з високими вимогами до структури і властивостей.

Так растрово-мікроскопічні зображення показали, що на поверхні контакту алмаз-матриця зразка 1, отриманого за тиску 100 МПа, спостерігаються щілини, викрашування матриці і мікротріщини (рис. 2, а).

В той час як для зразків 4 і 7, отриманих при



а)



б)

Рис. 3. SE1 – зображення поверхні зразків, отриманих гарячим пресуванням за тиску 200 МПа протягом 60 с (а – зразок 7), 120 с (б – зразок 8).

тиску відповідно 160 і 200 МПа, відбулося поліпшення структури матриці біля алмазних зерен (див.рис. 2, б, в), що позитивно впливає на алмазоутримання і, як наслідок, механічні властивості та зносостійкість.

При збільшенні тривалості перебування системи під тиском з 60 до 120 с щілини та інші дефекти на поверхні контакта алмаз – матриця для зразка 8 відсутні (рис. 3), що підвищує алмазоутримання та експлуатаційні властивості таких КАМ.

Порівняння результатів у характеристичному рентгенівському випромінюванні (рис. 4 і 5) показало, що концентрація дибориду хрому і заліза в матриці біля алмаза для зразка 8 більша, ніж для зразка 7. Ці дані вказують на те, що в першому випадку в системі створені сприятливі умови для дифузії чи гетеродифузії вуглецю, що утворився при нагріванні, в щільно упаковані об'ємоцентричні градки α – Fe і CrB_2.

Отримані результати про вплив технологічних режимів гарячого пресування на фазоутворення та результуючу структуру КАМ добре узгоджуються з даними рентгенівської дифракції (рис. 6 і 7).

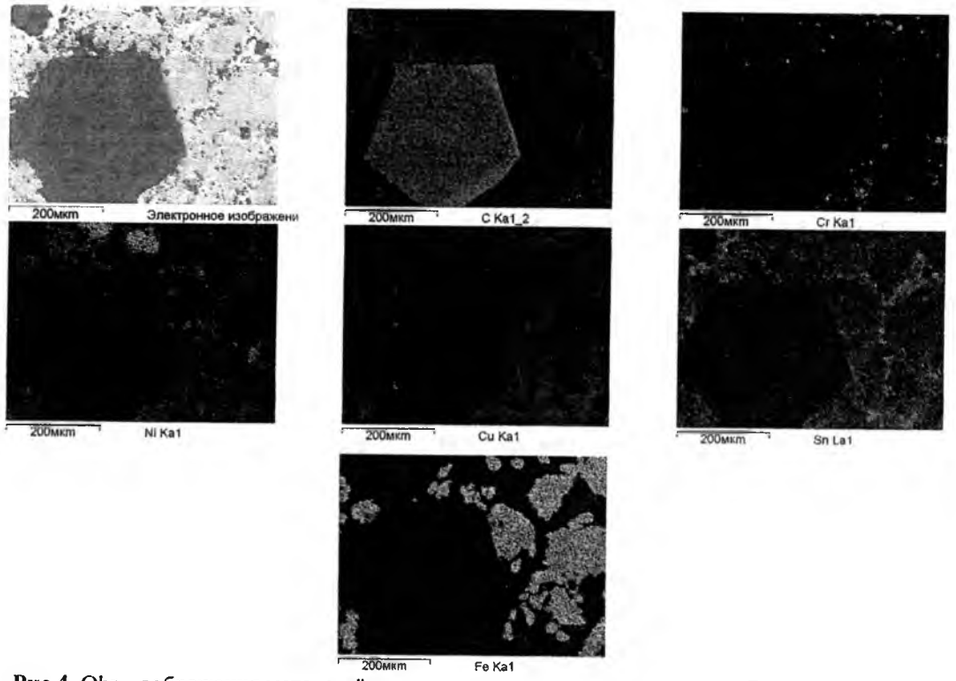


Рис.4. Obr – зображення металевої зони навколо алмазного зерна зразка 7 у характеристичному рентгенівському випромінюванні.

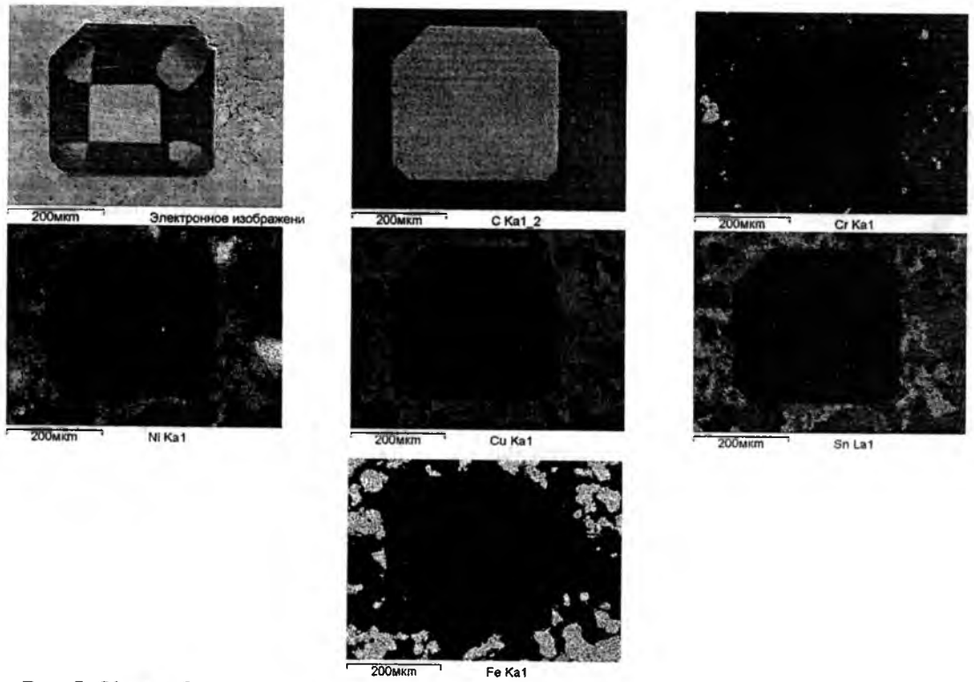
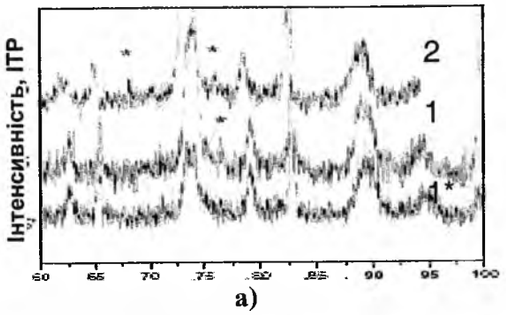


Рис. 5. Obr – зображення металевої зони навколо алмазного зерна зразка 8 у характеристичному рентгенівському випромінюванні.

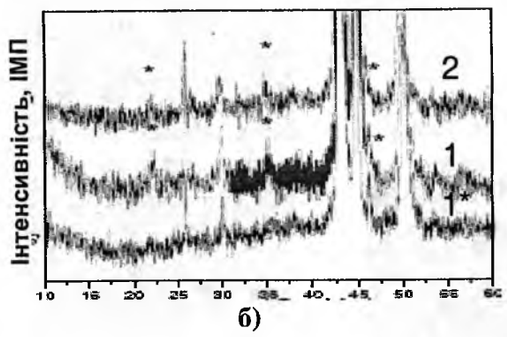
Рентгенівський спектр металевої матриці зразка КАМ (рис.6, а,б, крива 1*), отриманого на основі вихідної шихти вільним спіканням на протязі 1 год при температурі 800 °С, містить тонкі лінії від відносно великих частинок α – Fe (зона когерентного розсіювання), помітно розширені лінії фаз потрійної евтектики α – Cu – Sn – Ni, що добре узгоджується з дрібними частинками фаз кристалізуючої евтектики. При пресуванні гарячих зразків 1 і 8 (див. рис.6, а,б, криві 1 і 2) крім фаз α – Fe, α – Cu – Sn – Ni і CrB_2, утворених на етапі вільного спікання, з'являються ще й нові фази, які позначено зірочками.

Спектри рентгенівської дифракції від вихідної алмазовмісної шихти (холодний брикет) та зразків КАМ, отриманих вільним спіканням та гарячим пресуванням, представлені на рис.7.

Видно (див. рис. 7, крива 1), що на рентгенівському спектрі у вихідному стані присутні



а)



б)

Рис. 6. Спектри рентгенівської дифракції металевої матриці зразків КАМ, отриманих вільним спіканням на протязі 1год при Т = 800°С (1*) та гарячим пресуванням при різних технологічних режимах: 1 – р = 100 МПа, t = 60 с, Т = 800 – 790°С (зразок 1); 2 – р = 200 МПа, t = 120 с, Т = 800 – 780°С (зразок 8).

тонкі лінії високо кристалічних компонентів. В той як для спікання при атмосферному тиску та гарячого пресування лінії CrB_2 розширюються, що обумовлено структурним розупорядкуванням чи аморфізіцією самої фази, а також утворенням твердих розчинів з іншими компонентами (див. рис. 7, криві 2 і 3). При відсутності у шихті частинок алмаза розширення рефлексів CrB_2 не виявлено. Ця обставина вказує на те, що на фазоутворення чинить вплив неалмазний вуглець. Так, зокрема, в [12] було встановлено, що структура зразків 1 – 6 складається з ОЦК твердих розчинів на основі α – Fe, ГЦК твердих розчинів на

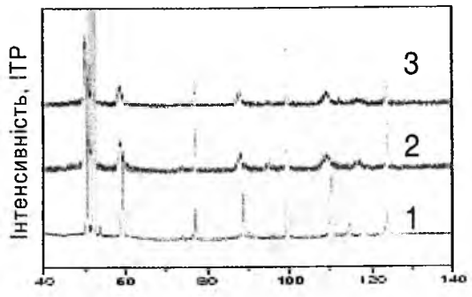


Рис. 7. Спектри рентгенівської дифракції в КАМ у вихідному стані (1) та після вільного спікання (2) і гарячого пресування (3): 1 – Т = 20°С, р = 100 МПа (холодний брикет); 2 – Т = 800°С, t = 1год (зразок КАМ); 3 – Т = 800 – 780 °С, р = 200 МПа, t = 120 с (зразок 8).

основі γ – Cu, Θ – фази на основі нікелю і олова, твердих розчинів (Cr, Fe, Ni) – (Cu, Sn) чи (або) суміші трьох твердих розчинів α – Cr – γ – Cu – γ – Ni, карбідів заліза і хрому. В цій самій роботі було відмічено, що при спіканні зразків при більшому тиску, утворюється ще й β – і γ – фази на основі подвійних сполук Cu – Sn. Фазовий склад цих зразків порівняно із зразками 1 – 6 відрізняється лише вмістом елементів у твердих розчинах.

Результати визначення мікротвердості, міцності на стиск та згин досліджуваних зразків приведено в табл.1.

Наведені результати показують, що підвищення тиску та збільшення тривалості гарячого пресування поліпшує рівень механічних характеристик КАМ. Так, твердість світлої, змішаної і темної фаз для зразка 4, отриманого при тиску 160 МПа, складає відповідно 2,2 – 2,3 ГПа, 2,3 – 2,4 ГПа і 2,6 – 2,9 ГПа порівняно з 2,0 – 2,1 ГПа і 2,3 – 2,4 ГПа зі зразком 1, отриманого при меншому тиску (100 МПа), при цьому спостерігається зростання міцності на стиск (з 700 до 780 МПа) і згин (з 620 до 680 МПа).

Такий самий вплив чинить тривалість гарячого пресування на мікромеханічні властивості КАМ. Так, мікротвердість світлої, змішаної і темної фаз для зразка 3, отриманого при 180 с, складає відповідно 2,1 – 2,2 ГПа, 2,2 – 2,4 ГПа і 2,5 – 2,8 ГПа порівняно з 2,0 – 2,1 ГПа, 2,1 – 2,2 ГПа і 2,3 – 2,4 ГПа для зразка 1, отриманого при 60 с. У цьому випадку σ_c зростає з 700 до 750 МПа і $\sigma_з$ з 620 до 670 МПа. При подальшому підвищенні тиску і часу мікротвердість, міцність на стиск і згин для зразків 5 – 9 зростає значніше. Відміна рівня механічних характеристик у зразках 1 – 9 свідчить, що процеси при гарячому пресуванні відбуваються по – різному. Проте механізми впливу цих процесів на структуру і властивості КАМ досі лишаються нез'ясовними.

Таблиця 1

Механічні властивості отриманих КАМ

Зразок	Мікротвердість при навантажені 4,91 Н, ГПа			σ_c, МПа	$\sigma_з$, МПа
	світлі фази	змішані фази	темні фази		
1	2,0–2,1	2,1–2,2	2,3–2,4	700	620
2	2,0–2,1	2,1–2,3	2,4–2,6	720	640
3	2,1–2,2	2,2–2,4	2,5–2,8	750	670
4	2,2–2,3	2,3–2,4	2,6–2,9	780	680
5	2,2–2,3	2,4–2,5	2,7–3,0	790	690
6	2,3–2,4	2,5–2,6	2,8–3,2	800	700
7	2,4–2,5	2,6–2,9	3,6–3,8	805	700
8	2,5–2,6	2,9–3,2	3,9–4,2	820	705
9	2,6–3,0	3,3–4,3	6,4–7,4	850	710

Таблиця 2

Кінетичні константи в досліджуваній системі в залежності від тиску і тривалості перебування під тиском

Зразок	Тиск, МПа	Тривалість процесу, с	Кінетичні константи		
			E_a, кДж/моль	m	n
5	160	120	240	0,35	0,32
6	160	180	112	0,39	0,41
8	200	120	256	0,42	0,42
9	200	180	140	0,44	0,45

У зв'язку з цим проаналізуємо поведінку даної системи за допомогою кінетичного аналізу і спробуємо з'ясувати, що корисного для КАМ і технології їх отримання може дати здобута інформація. У цьому випадку доводиться мати справу з системою в якій крім дифузії між елементами протікають ще й суто хімічні процеси. Узагальнене рівняння для опису цих процесів має вигляд [9]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^m (1-\alpha)^n K_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \qquad (1)$$

де $d\alpha/dt$ – швидкість усадки; $\alpha = l(t)/l(t_o)$ – відносна усадка; $l(t)$ і $l(t_o)$ – лінійні розміри зразка в поточний і початковий момент часу; m і n – кінетичні параметри процесу , які характеризують відповідно дифузійні і суто хімічні процеси; K_o – передекспоненціальний множник чи частотний фактр; E_a – енергія активації, характеризує рівень енергетичного бар'єра, який мають здолати атоми системи для здійснення того чи іншого процесу; R – газова стала і T – поточна температура.

Частотний фактор в даному випадку визначається співвідношенням:

$$K_o \equiv \frac{kT}{h}, \qquad (2)$$

де k і h – постійні Больцмана і Планка.

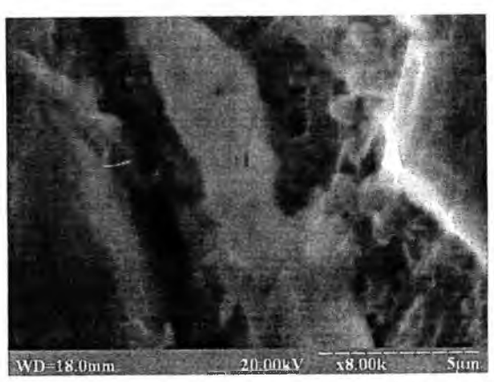
Кінетичний аналіз зводиться до обчислення констант E_a, m, n і K_o в рівнянні (1), які задовільняють експериментальним даним $d\alpha/dt$, з подальшим розшифруванням їх фізичного змісту. Розраховані значення цих кінетичних констант для зразків 5, 6, 8 і 9, отриманих в різних умовах, приведено в таблиці 2.

Їх аналіз показує, що механізм масопереносу в процесі гарячого пресування зразка 5 характеризується дифузією ($m = 0,35$) і хімічною реакцією ($n = 0,32$) з енергією активації E_a = 240 кДж/моль. Порівняння отриманих результатів з даними [9] показало, що введення частинок алмаза до складу суміші Fe – 31,36 % Cu – 8,82 % Ni – 7,84 % Sn – 2 % CrB_2 привело до підвищення E_a з 171 до 240 кДж/моль. Це означає, що алмазні зерна взаємодіють з іншими компонентами системи, на що і знадобилась додаткова енергія. Так розрахована енергія активації E_a = 240 кДж/моль для зразка 5 добре узгоджується з експериментально визначеними енергією активації дифузії міді по нікелю (по об'єму зерен) E_a = 236,4 кДж/моль [13], об'ємної дифузії міді в α – Fe E_a = 240 кДж/моль [14], взаємної дифузії в сплаві Ni – Sn E_a = 242 кДж/моль [14], гетеродифузії нікелю в α – Fe E_a = 246 кДж/моль [15]. В той час як в аналогічній системі, що не містить у складі вихідних речовин алмазів, відбулися лише взаємна дифузія в Cu – Sn E_a = 156 кДж/моль, поверхнева дифузія для нікелю E_a = 158 кДж/моль і міді E_a = 163 кДж/моль, а також

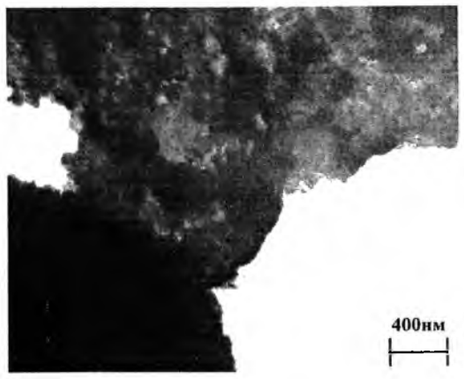
гетеродифузії олова в міді E_a = 168 кДж/моль [9].

У випадку збільшення тривалості перебування системи під тиском від 120 до 180 с (зразок 6) енергія активації сумарного процесу зменшилась з 240 до 112 кДж/моль (див. табл. 2). Перед тим, як шукати причину такого різкого зменшення енергії активації визначимо такі важливі аспекти. По-перше, відомо [16], що у випадку сплавів різке падіння уявної енергії активації дифузія супроводжується утворенням нової фази з одночасним поліпшенням структури і підвищенням рівня механічних властивостей. По-друге, різке зменшення енергії активації при спіканні сплавів є наслідком дифузійного стрибка кооперативного характеру [17]. По-третє, різниця між значеннями енергії активації для зразків 6 і 5 $\Delta E = 240 - 112 = 128$ кДж/моль показує, що з моменту часу $t \geq 180$ с, де $d\sigma/d\ t \to 0$ (див. рис. 1, б), досліджувана система перебуває в сприятливих умовах для дифузії кооперативного характеру. По-четверте, значення енергії $\Delta E = 128$ кДж/моль добре узгоджується з експериментально визначеними енергією активації гетеродифузії вуглецю в α – Fe E_a = 88 кДж/моль [18] і вуглецю в хромі E_a = 117 кДж/моль [19], а також граничної дифузії для заліза E_a = 105 кДж/моль [13]. Усе це означає, що у випадку більшої тривалості перебування системи під тиском маємо дифузійну зону трьохфазної структури α – Fe + Fe_3C + Cr_xC_y, причому карбідна фаза формується біля алмаза. Ці дані дозволяють стверджувати, що в цьому випадку отримаємо КАМ з досконалою структурою перехідної зони алмаз – матриця та високим рівнем механічних властивостей. Значення E_a = 240 кДж/моль свідчить про те , що при меншій тривалості перебування даної системи під тиском (зразок 5) процеси гетеродифузії вуглецю в α – Fe та CrB_2 відбутися не можуть. В цьому разі отримаємо перехідну зону алмаз – матриця із ділянок закристалізованої евтектики α – Cu – Sn – Ni і, як наслідок, утворенням графіту, щілин, окрихчування та інші дефекти, що знижує алмазоутримання та зносостійкість.

Підтвердженням такого висновку є результати на РЕМ і ПЕМ (рис.8). Видно (рис. 8, а), що перехідна зона матриці біля алмаза для зразка 5 неоднорідна і складається з ультрадисперсних фаз на основі потрійної евтектики α – Cu – Sn – Ni (+1, +2, +3). Зауважимо, що ці фази запобігають гетеродифузії вуглецю в щільно упаковані градки α – Fe та CrB_2, які знаходяться за межами перехідної зони, що і є причиною утворення графіту в цій зоні (рис. 8, б), крихкості та інших недоліків. Це означає, що при роботі такого композиту слід очікувати передчасне випадіння частинок алмаза з матриці та швидке

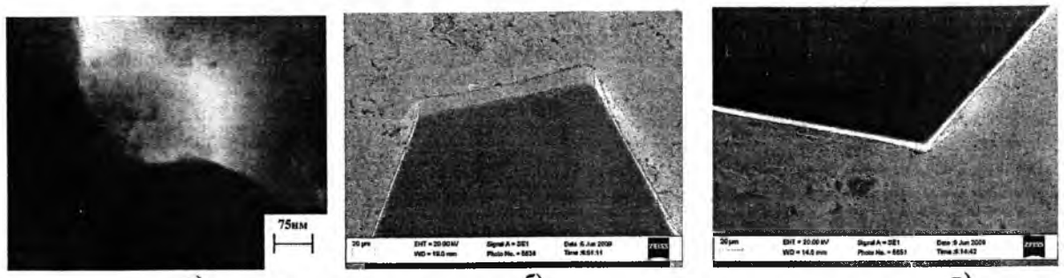


а)



б)

Рис. 8. Електронно-мікроскопічні зображення перехідної зони матриці біля алмаза для зразка 5 (а – зображення на РЕМ і б – ПЕМ).



а) б) в)

Рис. 9. Електронно-мікроскопічні зображення перехідної зони матриці біля алмаза для зразка 6 (а – зображення на ПЕМ, б,в – SE зображення).

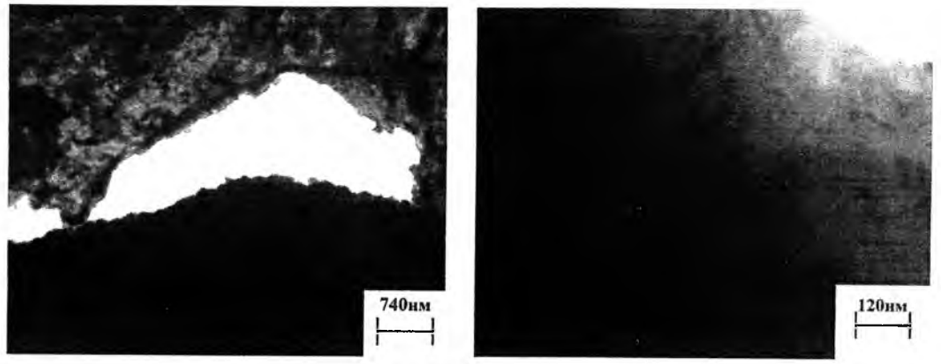


Рис. 10. Вплив тривалості перебування системи під тиском на формування перехідної зони алмаз - матриця для зразків 8 (а) і 9 (б). p = 200 МПа; t = 120 с (а) і t = 180 с (б).

зношування інструмента.

В той час, як для зразка 6, отриманого при більшій тривалості під тиском (180 с) маємо дифузійну зону α – Fe + Fe_3C + Cr_xC_y, причому карбідна фаза ближче до алмаза (рис. 9), що корінним чином підвищує алмазоутримання та зносостійкість.

Така ситуація, з нашої точки зору, обумовлена перш за все гетеродифузією вуглецю в α – Fe та CrB_2(Cr), що було передбачено кінетичним аналізом.

Розглянемо далі вплив підвищення тиску на кінетику процесів і структуру зразків 8 і 9. Для зразка 8 на відміну від зразка 5 маємо зростання E_a = з 240 до 256 кДж/моль (див. табл. 2). Розраховане значення E_a добре узгоджується з експериментально визначеними енергією активації взаємної дифузії нікелю в α – Fe E_a = 254 кДж/моль [14], гетеродифузії міді в α – Fe E_a = 247 кДж/моль [20], а також поверхневої дифузії нікелю в α – Fe E_a = 252 кДж/моль [21] та заліза в γ – Fe E_a = 249 кДж/моль [22]. У випадку збільшення тривалості перебування системи під тиском з 120 до 180 с (зразок 9) спостерігається різке зменшення E_a з 256 до 140 кДж/моль (див. табл. 2). Це означає, що в цьому випадку в системі відбулися процеси, яких не було в умовах гарячого пресування зразка 8. Механізм цих процесів такий самий як і для зразків 5 і 6, що докорінно підвищує алмазоутримання та експлуатаційні властивості зразка 9 порівняно зі зразком 8 (рис. 10).

Таким чином, за допомогою математичного моделювання з використанням рентгеноспектрального та рентгенодифракційного аналізів, розкриті механізми впливу тиску та тривалості перебування під тиском на формування мікро – і наноструктури та властивостей КАМ з хаотичним розподілом компонентів у процесі гарячого пресування. Встановлено та доведено, що кінетичні константи в алмазовмісній системі на основі порошків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому відображають ключові моменти структурно – фазових перетворень і дозволяють виявити фізичні закономірності, які зумовлюють характер зміни властивостей КАМ. Результати виконаних досліджень вказують на їх перспективність як в теоретичній, так і прикладній областях КАМ.

Бондаренко М.О. – доктор технічних наук, завідувач науково-технологічного центру бурового інструмента;
Мечник В.А. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;
Куракевич О.О. – науковий співробітник;
Супрун М.В. – молодший науковий співробітник;
Коростишевський Д.Л. – молодший науковий співробітник.

[1] Н.А. Бондаренко, Н.А. Жуковский, В.А. Мечник. *Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов.* Издание Института сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев, 456 с. (2008).

[2] Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, В.А. Мечник, Н.А. Жуковский. Физико – математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций . 1. Математическая модель // *Физическая мезомеханика,* **7** (3), сс. 71-77 (2004).

[3] Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, О.Г. Кулик, В.А. Мечник, Н.А. Жуковский. Физико – математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 1. Физико – химические особенности формирования структуры и свойств // *Физическая мезомеханика,* **7**(3), сс. 79-87 (2004).

[4] Н.В. Новиков, В.А. Мечник, Н.А. Бондаренко, Н.А. Жуковский, В.Н. Ткач. Феноменологическая модель спекания сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов // *Доповіді НАН України,* 10, сс. 102-104 (2003).

[5] Н.В. Новиков, В.А. Мечник, Н.А. Бондаренко, Н.А. Жуковский, В.Н. Ткач. Формирование структуры и свойств сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов // *Доповіді НАН України,* 11, сс. 88-90 (2003).
[6] М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, В.М. Ткач, О.В. Панов. Структуроутворення в системі алмаз – Fe – Cu – Ni – Sn – CrB2 в умовах вільного спікання // *Сб. науч. трудов. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения,* 12, сс. 10-16 (2009).
[7] М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, С.В. Ткач, М.В. Супрун, О.О. Казьмін. Вплив тиску на структуру і властивості композитів АЛМАЗ – Fe – Cu – Ni – Sn – CrB2, отриманих гарячим пресуванням // Там саме. 12, сс. 16-23 (2009).
[8] М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун, Д.Л. Коростишевський. Вплив тривалості гарячого пресування на кінетику усадки і структуру алмазовмісних композитів на основі металевих матриць // *Там саме,* 12, сс. 23 – 30 (2009).
[9] М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун. Енергетичний стан і механізми перенесення маси при гарячому пресуванні сплавів Fe – Cu – Ni – Sn і Fe – Cu – Ni – Sn – CrB_2 // *Фізика і хімія твердого тіла,* **10**(1), сс. (2009).
[10] А.П. Савицкий. Жидкофазное спекание с взаимодействующими компонентами. Наука, Новосибирск, с. 184 (1991).
[11] М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов: В 2 т./ Пер. с англ. Под.ред. И.И. Новикова, И.Л. Рогельберга. – М. ГНТИ по черной и цветной металлургии, Т.2. 622 с. (1962).
[12] Н.А. Бондаренко, В.А. Мечник. Механизмы массопереноса, структура и свойства алмазосодержащих материалов системы Fe – Cu – Ni – Sn – CrB2 // *Тезисы международной конференции High Mat Tech*, с. 67 (2009).
[13] Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев. *Диффузия в металлах и сплавах: Справочник. Структура и свойства металлов и сплавов.* Наук. думка. К. 510 с. (1987).
[14] *Свойства элементов. В 2 ч. Ч. 1. Физические свойства: Справочник.* Металлургия, М. 600 с. (1976).
[15] K.J. Hirano, M. Cohen, B.L. Averbach. Diffusion of nickel into iron // *Acta met.,* **9**(5), pp. 440-445 (1961).
[16] А.А. Смирнов. *Молекулярно – кинетическая теория металлов.* Наука, М. 488 с. (1966).
[17] С.Д. Герурикен, И.Я. Дегтяр. *Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе.* Физматгиз, М. 564 с. (1960).
[18] Влияние дефектов поверхностно-активных элементов на диффузию в железе/ В.А. Лазарев, Б.А. Новиков, В.М. Голиков // Проблемы материаловедения и физики металлов, **3,** сс. 247-251 (1976).
[19] *Свойства элементов: В 2 ч.: Справочник* / Под. ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, Ч.1. 600 с. (1976).
[20] В.А. Лазарев, В.М. Голиков. Диффузия меди в железе и его сплавах // *ФММ,* **29**(3), сс. 598-602 (1970).
[21] С.В. Земский, В.С. Львов, Л.С. Макашова. Самодиффузия никеля в сплавах – никель-железо // *ФММ,* 1976. **41**(4), сс. 775-781.
[22] G. Neumann, G.M. *Neumann Surfase self – diffusion of metals*/F. H. Wohlibier – Switzerland: Diffusion Information Center. 130 p. (1972).

M.O. Bondarenko[1],V.A. Mechnik[1], O.O. Kurakevich[2], M.V. Suprun[1], D.L. Korostyshevskiy[1]

Mechanisms of Mass Transfer and Structure Containing Diamond System in the Presence of Energy Barriers

[1]Institute for Superhard Materials them. V.M. Bakul National Academy of Sciences of Ukraine, st. Avtozavodskaja, 2, Kiev, 04074, tel. (044) 467-56-25.E-mail: bond@ism.kiev.ua
[2]IMPMC (Institut de Mineralogie et de Physique des Milieux Condenses), Universite Pierre et Marie Curie – Paris 6, 140, rue Lourmel, 75015 Paris, France.

The influence of pressure and duration of pressure on shrinkage kinetics, mechanism, we mass transfer, structure and properties of composite materials based on containing diamond powdered iron, copper, nickel, tin and chromium dyborydu. Analysis of the basic principles of mathematical modelling of data obtained through X-ray and X-ray diffraction analysis. Based on the comparison of results of calculations and the experiment was concluded on the dominant mechanisms of formation, especially winning the structure matrix of transition zone near the diamond. Established and proven opportunity to obtain such composites with pre-specified properties.

Key words: composite, shrinkage, kinetic constants, mass transfer mechanisms, diamond, iron, copper, tin, dyboryd chrome, phase transformations, structure, properties.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 311-316

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 1 (2011) P. 311-316

УДК 621.315.592.

ISSN 1729-4428

Р.О. Дзумедзей

Високотемпературне розсіювання у легованих кристалах плюмбум телуриду PbTe:Sb(Bi,In)

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

Визначено температурні та концентраційні межі домінування механізмів розсіювання носіїв заряду на вакансіях, коливаннях кристалічної гратки та на домішці для PbTe:Sb у високотемпературному інтервалі 300-800 К. Встановлено характер поведінки рухливості носіїв заряду залежно від вмісту домішки ((1, 1.5 та 2) ат. % Sb). Проведено порівняльний аналіз впливу різних легуючих домішок (Sb, Bi, In) фіксованого вмісту (2 ат. %) на кінетичні явища кристалічного плюмбум телуриду.

Ключові слова: плюмбум телурид, легування, механізми розсіювання, рухливість носіїв заряду, варіаційний принцип.

Стаття поступила до редакції 11.01.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Халькогеніди свинцю (PbTe, PbSe, і PbS) – напівпровідникові сполуки IV-VI, які характеризуються вузькою забороненою зоною [1]. Активні дослідження цих матеріалів впродовж останніх десятиліть зумовлені їх важливістю для інфрачервоних датчиків (IR), лазерів, світловипромінюючих пристроїв, фотоелектрики, високотемпературної термоелектрики [2-10].

Плюмбум телурид кристалізується у структуру типу NaCl з параметром гратки a=6,452 Å, яка характеризується октаєдричним оточенням атомів і тетраедричними порожнинами – незайняті місця в оточенні Pb чи Te. PbTe має двосторонню область гомогенності із відхиленням від стехіометричного складу як на боці металу (n-тип), так і на боці халькогену (p-тип). Електронні властивості напівпровідників IV-VI детально вивчені та проаналізовані у роботах [6,7,11].

Крім того, халькогеніди свинцю знайшли широкий спектр застосування як плівкові матеріали [12,13], квантові точки [14], надгратки [15,16], нанодроти [17], колоїдні та вкраплені нанокристали [18-21].

Легування суттєвим чином впливає на електронні стани і властивості напівпровідникових матеріалів та наноструктур на їх основі. Із літературних джерел [22] відомо, що домішки V групи Періодичної таблиці (Sb, Bi) по різному впливають на енергетичний спектр електронів у PbTe [23], що пов'язують із амфотерними властивостями. Елементи III групи Періодичної таблиці елементів (Ga, In, Tl) у напівпровідниках IV-VI утворюють глибокі резонансні домішкові енергетичні рівні.

Зокрема, стибій як і вісмут є донорною домішкою, яка має чи не найважливіше значення для плюмбум телуриду. Введення даної домішки робить можливим контроль концентрації електронів як в кристалах так і у тонко-плівкових структурах PbTe для оптимізації на їх основі, параметрів перетворювачів термоелектричної енергії n-p переходів для лазерних діодів, тощо [24]. Крім того, стибій надає кристалічному плюмбум телуриду надзвичайно низької (порівняно із іншими

Таблиця 1

Електричні параметри PbTe, легованого стибієм (Sb) при різних концентраціях домішки

	1 ат.%		1.5 ат.%		2 ат.%	
T, K	n, 10^{19} см$^{-3}$	μ, см^2/Вс	n, 10^{19} см$^{-3}$	μ, см^2/Вс	n 10^{19}, см$^{-3}$	μ, см^2/Вс
300	5,3	303	6,8	195	8,9	141
450	4,9	194	6,3	97	8,4	67
600	4,6	113	5,9	58	7,9	35
800	4,2	78	5,3	48	7,5	21

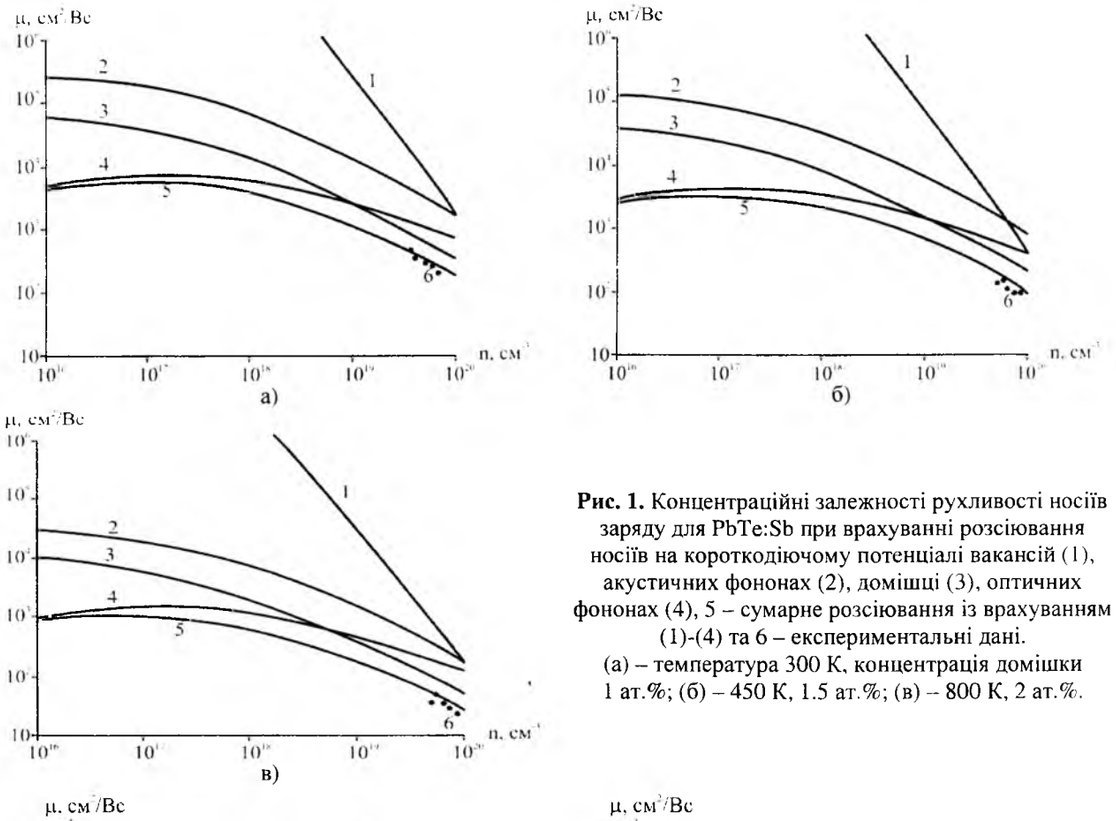


Рис. 1. Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду для PbTe:Sb при врахуванні розсіювання носіїв на короткодіючому потенціалі вакансій (1), акустичних фононах (2), домішці (3), оптичних фононах (4), 5 – сумарне розсіювання із врахуванням (1)-(4) та 6 – експериментальні дані.
(а) – температура 300 К, концентрація домішки 1 ат.%; (б) – 450 К, 1.5 ат.%; (в) – 800 К, 2 ат.%.

розглядуваними легуючими домішками) граткової складової теплопровідності, що безперечно підвищує інтерес до вивчення його дії у першу чергу в якості матеріалу для термоелектричних перетворювачів енергії [25].

Обмін електронами між зонними та домішковими рівнями призводить до розсіювання імпульсу носіїв заряду. Це спричинює зміну рухливості носіїв, яке особливо помітне, коли рівень Фермі знаходиться в межах піку густини станів домішкових рівнів. Для аналізу цих процесів доцільно використовувати варіаційну процедуру [26-28].

У роботі, на основі варіаційного принципу, визначено температурні та концентраційні залежності рухливості носіїв заряду для кристалів PbTe, легованих стибієм, вісмутом та індієм.

I. Методика експерименту

Кристали телуриду свинцю отримували прямим сплавленням вихідних компонентів (свинець марки С-000, телур марки ТВ-4) у графітизованих кварцових ампулах, відкачаних до тиску ~10^{-2} Па.

Підготовлені компоненти для синтезу необхідно зважити у відповідних пропорціях, які для сполуки стехіометричного складу PbTe розраховуються за наступними формулами:

Таблиця 2

Електричні параметри PbTe, легованого Sb, Bi, In при фіксованій концентрації домішки 2 ат. %.

	Sb			Bi			In		
T, K	n,10^{19}см$^{-3}$	μ, см^2/Вс	σ, Ом$^{-1}$м$^{-1}$	n, 10^{19}см$^{-3}$	μ, см^2/Вс	σ, Ом$^{-1}$м$^{-1}$	n, 10^{19}см$^{-3}$	μ, см^2/Вс	σ, Ом$^{-1}$м$^{-1}$
300	8,9	141	2011	8,9	174	2482	8,8	98	1379
450	8,4	67	905	8,5	115	1573	8,2	47	616
600	7,9	35	438	8	73	938	7,7	22	271
800	7,5	21	250	7,6	38	464	7,4	13	154

$$m_{Te} = \frac{M}{\frac{x}{y}\frac{M_{Pb}}{M_{Te}} + 1}, \qquad (1)$$

$$m_{Pb} = \frac{x}{y}\frac{M_{Pb} m_{Te}}{M_{Te}} \qquad (2)$$

тут x, y – заданий склад Pb_xTe_y, M – загальна маса отриманої сполуки, M_{Pb}, M_{Te} – молекулярні маси свинцю та телуру.

Легування здійснювали під час синтезу сполук. Для цього в ампулу для синтезу з точно розрахованими наважками вносили потрібну кількість домішки. Синтез зразків проводили протягом 6 годин при температурі ~827 К із застосуванням вібраційного перемішування [29].

Зразки для холлівських вимірювань вирізали із литих зразків за допомогою електроіскрової установки. Для видалення пошкодженого шару, який утворювався на поверхні зразків при різці, їх поверхню обробляли електрохімічним травленням в розчині $KOH+C_6H_6O+H_2O$ при температурі ~25^{0}С. Час травлення в розчині складав (20-25) с при густині струму 0,5 А/м^2. Електричні контакти наносили сплавом масового складу %: 57(Bi)+43(Sn) за допомогою флюсу $ZnCl_2+NH_4Cl+NiCl_2+H_2O$ [10].

Концентрація легуючої домішки стибію становила 1, 1.5 та 2 ат.% PbTe (вісмуту та індію 2 ат.% PbTe). На одержаних таким чином зразках проводили холлівські вимірювання у постійних електричних і магнітних полях. Деякі із отриманих експериментальних результатів наведено у таблицях.

II. Елементи теорії розрахунку рухливості носіїв

Для розрахунків рухливості носіїв електричного заряду нами використано варіаційний метод у якому зазвичай пробну функцію вибирають у вигляді ряду по степенях енергії, коефіцієнти якого є підгоночними параметрами і визначаються умовою найкращого співпадання теоретичних та експериментальних результатів [4]. При цьому, використовуючи стандартну варіаційну процедуру [26] отримують достатньо простий вираз для розрахунку рухливості у вигляді:

$$\mu = -\frac{enkT}{L_{00}}. \qquad (3)$$

У випадку сильного виродження вираз (3) прийме вигляд:

$$\mu = A(\varepsilon_F, n, T)\sum_i (B_i F_i)^{-1}, \qquad (4)$$

де величина

$$A(\varepsilon_F, n, T) = \frac{\chi_0}{e}\frac{\hbar^3 k_F}{k_0 T}\left[m^*(\varepsilon_F)\right]^{-2} \qquad (5)$$

– має розмірність рухливості, а безрозмірні коефіцієнти B_i і F_i залежать від виду механізму розсіювання.

Для розсіювання на домішкових йонах, коливаннях гратки, оптичних фононах, короткодіючій частині потенціалу вакансій – величини B_i та F_i визначені у [29].

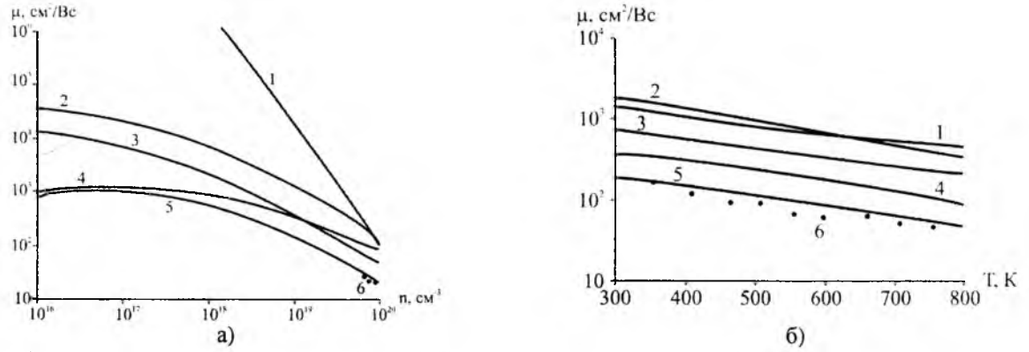


Рис. 3. Концентраційна залежність (а) для PbTe:In та температурна залежність (б) для PbTe:Bi рухливості носіїв заряду із врахуванням розсіювання носіїв на: короткодіючому потенціалі вакансій (1), акустичних фононах (2), оптичних фононах (3), домішці (4), 5 – сумарне розсіювання із врахуванням (1)-(4) та 6 – експериментальні дані. Концентрація домішки – 2 ат.%.

III. Результати дослідження та їх аналіз

Як видно із таблиці 1, підвищення температури обумовлює зменшення величини рухливості носіїв заряду за рахунок зростання інтенсивності процесів розсіювання. До зменшення величини рухливості основних носіїв призводить також збільшення концентрації легуючої домішки, що теж пов`язано із впливом механізмів розсіювання.

Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду (рис. 1) вказують на те, що в досліджуваних діапазонах не відбувається зміни домінуючого механізму розсіювання із збільшенням температури (300-800 К). Не спостерігається зміни домінуючого механізму розсіювання і з збільшенням концентрації легуючої домішки (1-2 ат.%). Це в першу чергу пов'язано із тим, що в даному температурному інтервалі і при даному вмісті домішки значення рухливості та її зміна достатньо мала (20-300 $см^2/Вс$).

Температурні залежності рухливості носіїв заряду (рис. 2) також підтверджують відсутність зміни домінуючого механізму розсіювання. Із збільшенням концентрації легуючої домішки вирівнюється внесок всіх механізмів розсіювання (рис. 2,б).

Як видно із таблиці 2 при фіксованій концентрації домішки (2 ат.%) спостерігається зменшення величини рухливості носіїв заряду із підвищенням температури для всіх легуючих елементів. Зразки леговані домішкою вісмуту володіють найвищою рухливістю, а зразки з домішкою індію – найнижчою.

Із концентраційної PbTe:In (рис. 3,а) та температурної PbTe:Bi (рис. 3,б) залежностей рухливості носіїв помітно, що домінування домішкового розсіювання присутнє як в досліджуваних діапазонах концентрацій так і по всьому температурному інтервалі, незалежно від типу домішки. Дана поведінка механізмів розсіювання аналогічна до поведінки у зразках легованих стибієм, що ще раз підкреслює слабку зміну домінуючих механізмів розсіювання при низьких значеннях рухливості.

Порівняльний аналіз сумарної рухливості носіїв заряду для кристалів PbTe легованих різними домішками фіксованого вмісту наведено на рис. 4,б. Як видно із температурних ходів кривих зразки леговані домішкою стибію мають найбільш нелінійний характер (крива 2) і в околі 500-550 К мають найбільший перегин. Саме в цьому температурному інтервалі стибій надає

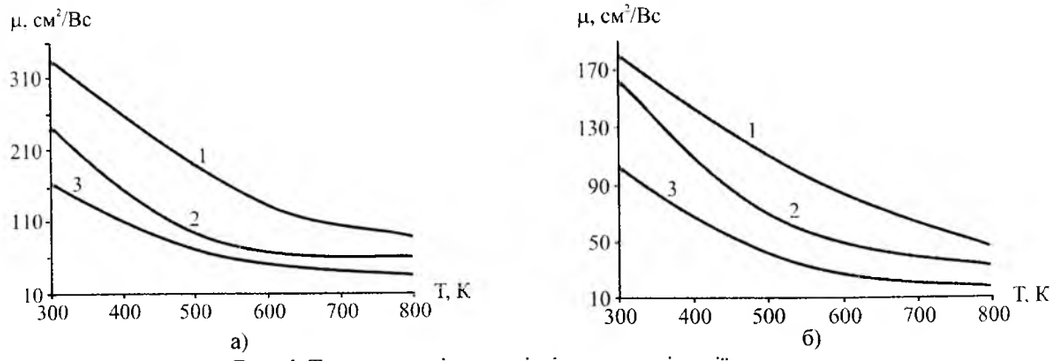


Рис. 4. Температурні залежності рухливості носіїв заряду:
(а) – для PbTe:Sb вміст домішки (ат.%) складає: 1 – 1, 2 – 1.5 та 3 – 2;
(б) – для PbTe:Sb(Bi, In) із фіксованим вмістом домшки 2 ат.%: 1 – Bi, 2 – Sb та 3 – In.

Добре узгодження експериментальних даних із кривою, яка відповідає за сумарне розсіювання носіїв заряду свідчить про правильність обраної теоретичної моделі та доцільність застосування варіаційного підходу.

Порівняльний аналіз температурної залежності сумарної рухливості носіїв заряду для кристалів PbTe із різним вмістом домішки стибію наведено на рис. 4,а. Як видно, із збільшенням вмісту домішки зменшується відхилення між сумарними рухливостями. Відмінності у температурних ходах кривих 1-3 (рис. 4,а) пов'язані, насамперед, із параметром розсіювання r (вказаний параметр входить у вираз температурної залежності рухливості $\mu = \mu_0 T^{-r}$), який визначається концентрацією домішки. Помітним також є те, що із збільшенням температури значення рухливості практично зрівнюється для всіх концентрації домішки Sb (рис. 4,а).

кристалічному плюмбум телуриду надзвичайно низької граткової складової теплопровідності [25]. Зразки леговані домішкою вісмуту володіють найбільш лінійним характером (крива 1) та найвищими значеннями рухливості, що в першу чергу пов'язано із яскраво вираженими амфотерними властивостями елементів V групи [30].

Висновки

1. Синтезовано зразки кристалічного PbTe:Sb для різного вмісту домішки стибію (1, 1.5 та 2) ат. % Sb та легованого фіксованим вмістом домішки Bi, In (2 ат. %).

2. Виконано розрахунок рухливості носіїв заряду кристалічного PbTe:Sb для різного вмісту домішки стибію (1, 1.5 та 2) ат. % Sb, та PbTe:Bi(In) із фіксованим вмістом Bi, In (2 ат. %).

3. Визначено температурні та концентраційні діапазони домінування окремих механізмів розсіювання носіїв заряду: на акустичних та оптичних фононах, на короткодіючому потенціалі вакансій та потенціалі домішки.

4. Проведено порівняльну характеристику кінетичних параметрів кристалічного PbTe, легованого Sb, Bi, In.

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. та доц. Никирую Л.І. за постановку задач дослідження і обговорення їх результатів.

Робота частково фінансується в межах наукового проекту М/86-2010 (державний реєстраційний номер 0110U007675).

Дзумедзей Р.О. – аспірант кафедри ФХТТ.

[1] Анатычук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник.* Наукова думка, К., 676 с. (1979).

[2] Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *УФН*, **180**(8), сс. 821-838 (2010)

[3] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbSe, PbS.* Наука, Москва, 384 с (1968).

[4] Д.М. Заячук К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // *ФТП.*, **31**(2), сс. 217–220 (1997).

[5] Lead Chalcogenides: Physics and Applications (Optoelectronic Properities of Semiconductors and Superlattices). ed. by D.Khokhlov. Taylor & Francis, New York, 720 p. (2002).

[6] Shimanska W., Dietl T. Electron scattering and transport phenomena in small-gap zinc-blend semiconductors // *J. Phys. and Chem. Solids,* **39**(10), pp. 1025-1040 (1978).

[7] D.M. Freik, L.I. Nykyruy, V.M. Shperun, Scattering Mechanisms of Electrons on Monocrystalline PbTe, PbSe and PbS // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics.*, **5**(4), pp. 362-367 (2002).

[8] G.P. Agrawal and N.K. Dutta, *Semiconductor Lasers.* Van Nostrand Reinhold, New York, 547 p. (1993).

[9] J.H. Dughaish, Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation // *Physica B.*, **322**, p. 205 (2002).

[10] C. Wood, Materials for thermoelectric energy conversion // *Rep. Prog. Phys.*, **51**, p. 459 (1988).

[11] Д.М. Фреїк, О.В. Ткачик, Л.Й. Межиловська Кристалохімічний зміст домішки вісмуту у плюмбум телуриді // *Фізика і хімія твердого тіла* **7**(2) сс. 303-306 (2006).

[12] Д.М. Фреик, М.А. Галущак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок.* Вища школа, Львов. 152 с. (1988).

[13] Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, Л.І. Никируй. Напівпровідникові тонкі плівки – сучасний стан (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла.*, **7**(3), сс. 405-417 (2006).

[14] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.A. Us, M.S. Dresselhaus, and S.B. Cronin, Oscillatory behaviour of the transport properties in PbTe quantum wells // *Nanotechnology.*, **14**, p. 53 (2003).

[15] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, A.V. Meriuts, S.G. Lyubchenko, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, Quantum size effects in *n*-PbTe/*p*-SnTe/*n*-PbTe heterostructures // *Appl. Phys. Lett.*, **86**, p. 063103 (2005).

[16] E.I. Rogacheva, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, T.V. Tavrina, S.G. Lyubchenko, A.Yu. Sipatov, V.V. Volobuev, A.G. Fedorov, and M.S. Dresselhaus, Growth mechanism and thermoelectric properties of PbTe/SnTe/PbTe heterostructures // *Thin Solid Films.*, **493**, p. 41 (2005).

[17] X. Qiu, Y. Lou, A.C.S. Samia, A. Devadoss, J.D. Burgess, S. Dayal, and C. Burda, PbTe Nanorods by Sonoelectrochemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, p. 5855 (2005).

[18] C. Wang, G. Zhang, S. Fan, and Y Li, Hydrothermal synthesis of PbSe, PbTe semiconductor nanocrystals // *J. Phys. Chem. Solids.*, **62**, p. 1957 (2001).

[19] B. Poudel, W.Z. Wang, D.Z. Wang, J.Y. Huang, and Z.F. Ren, Shape Evolution of Lead Telluride and Selenide Nanostructures Under Different Hydrothermal Synthesis Conditions // *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, p. 1050 (2006).

[20] B. Zhang, J. He, and T.M. Tritt, Size-selective high-yield growth of lead telluride (PbTe) nanocrystals using a chemical vapor deposition technique // *Appl. Phys. Lett.*, **88**, p. 043119 (2006).

[21] W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, G. Hesser, M. Buberl, G. Springholz, F. Schoffler, K. Koike, H. Harada, and M. Yano, Centrosymmetric PbTe/CdTe quantum dots coherently embedded by epitaxial precipitation // *Appl. Phys. Lett.*, **88**, p. 192109 (2006).

[22] Л.Н. Бытенський, В.И. Кайданов, В.П. Максенко, Р.Б. Мельник, С.А. Пемов. Самокомпенсация донорного действия висмута в теллуриде свинца // *Физика и техника полупроводников.* **18**(3), сс. 489-492 (1984).

[23] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа AIVBVI // *Физика и техника полупроводников.* **28**(3), сс. 369-392 (1994).

[24] E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, O.S. Vodorez. Temperature dependences and isotherms or galoanomagnetic properties of Bi doped PbTe crystals and thin films. *Functional materials.* **13**(4), pp. 571-576 (2006).

[25] Jiaqing He, Joseph R. Sootsman, Steven N. Girard, Jin-Cheng Zheng, Jianguo Wen, Yimei Zhu, Mercouri G. Kanatzidis, and Vinayak P. Dravid. On the Origin of Increased Phonon Scattering in Nanostructured PbTe Based Thermoelectric Materials // *J. AM. CHEM. SOC.* **132** pp. 8669–8675 (2010).
[26] П.Н. Горлей, В.А. Шендеровский *Вариационный метод в кинетической теории.* Наукова думка, Киев, 296 с (1992).
[27] Горлей П.Н., Шендеровский В.А. Явления переноса в узкощелевых полупроводниках PbTe, $Pb_{1-x}Sn_xTe$, PbSe: Препр. / АН УССР, Ин-т физики; 10. – К.: 1979. – 39 с.
[28] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, О.І. Ільків, О.М. Возняк. Метод часу релаксації та варіаційний підхід у аналізі явищ переносу у напівпровідниках $A^{IV}B^{VI}$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(3), сс. 451-456 (2007).
[29] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей. Механізми розсіювання та ефективна маса носіїв заряду у легованому талієм плюмбум телуриді PbTe:Tl // *Фізика і хімія твердого тіла* **11**(1) сс. 582-586 (2010).
[30] Р.О. Дзумедзей. Механізми розсіювання у легованих вісмутом кристалах плюмбум телуриду PbTe:Bi // *Фізика і хімія твердого тіла* **12**(1) сс. 69-72 (2011).

R.O. Dzumedzey

High Temperature Scattering in Doped Crystals of Lead Telluride PbTe:Sb(Bi,In)

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

Defined temperature and concentration limits of the scattering mechanisms dominance of charge carriers on the vacancy, crystal lattice vibrations and impurity for PbTe:Sb in high-temperature range 300-800 K. The type of behavior charge carrier mobility depending on the content of impurities ((1, 1.5 and 2) at. % Sb). A comparative analysis of the effect of different alloying additives (Sb, Bi, In) fixed content (2 at.%) on the kinetic effects of crystal lead telluride.

Key words: Lead telluride, doping, scattering mechanisms, carrier mobility, variational principle.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 317-321

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 317-321

УДК 539.213; 538.958

ISSN 1729-4428

І.Й. Росола, Н.В. Юркович, Г.Т. Горват

Дисперсія в стеклах $(GeSe_2)_{1-x}(As_2Se_3)_x$

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, Волошина, 54
yurkovich@gala.net

Проведено експериментальні дослідження дисперсії показника заломлення *n* стекол $(GeSe_2)_{1-x}(As_2Se_3)_x$, значення яких описані з допомогою п'ятичленного поліному Герцбергера, що дало можливість розрахувати спектральну залежність коефіцієнта дисперсії $dn/d\lambda$ та $d^2n/d\lambda^2$. Із збільшенням концентрації As в стеклах розглядуваного розрізу значення $dn/d\lambda$ зменшується, а нуль-дисперсія зсувається у довгохвильову область спектру.

Ключові слова: показник заломлення, халькогенідні стекла, коефіцієнт дисперсії, матеріальна дисперсія.

Стаття поступила до редакції 15.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

У зв'язку зі значними успіхами технології створення волоконних світловодів (ВС) на основі кварцового скла з малим оптичним поглинанням (0,2 дБ/км) для ближньої інфрачервоної (ІЧ) області спектру все більшу увагу дослідників привертають матеріали, область прозорості яких простягається як можна далі в середню частину ІЧ діапазону. Серед таких матеріалів перспективними є стекла розрізу $(GeSe_2)_{1-X}(As_2Se_3)_X$, які на відміну від оксидних матеріалів на діаграмі Аббе мають більші значення показника заломлення поряд з низьким значенням коефіцієнта дисперсії.

При проходженні імпульсних сигналів по ВС змінюється не тільки амплітуда сигналів, але і їх форма – імпульси розширюються, оскільки швидкість поширення конкретної довжини світлової хвилі залежить від показника заломлення матеріалу. Розширення імпульсів випромінювання залежить від другої похідної показника заломлення відносно довжини хвилі, за допомогою якої можна визначити значення дисперсії матеріалу стекол в області їх прозорості.

I. Синтез стекол і методика досліджень

Халькогенідні стекла, що були використані в наших дослідженнях, відносяться до сімейства стекол системи *Ge-As-Se*. Сировинні матеріали завантажували у кварцові ампули і запаювали під вакуумом 10^{-4} Тор. Ампули повільно нагрівали до температури 1130 К і гомогенізували склад протягом декількох годин. Потім ампули охолоджували до температури 970 К і загартовували на повітрі до кімнатної температури. Всі зразки відпалювали для усунення залишкової напруги, яка виникала в результаті загартування. Перед вимірюванням зразки полірували.

Показник заломлення *n* досліджували при кімнатній температурі методом призми [1]. Заломлюючий кут призми визначали на гоніометрі ГС – 1,5 з точністю до 2″. Величина показника заломлення розраховувалась за формулою [2]:

$$n = \frac{\sin(\varphi + \delta)}{\sin(\varphi)}, \qquad (1)$$

де δ - кут відхилення променя, який пройшов через призму, φ- кут призми. Оскільки використовувався метод нормального падіння, то величина кута призми не перевищувала $arcsin(0,8/n)$. Точність визначення показника заломлення була не гірше ± 0,001.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Виходячи з виразу для дійсної частини електронної діелектричної сталої $\varepsilon_1(\nu)$, а значить і показника заломлення $n(\nu)$ в спектральній області прозорості, яка задається дисперсійним рівнянням Крамерса-Кронінга:

$$e_1(\nu) - 1 = n^2 - 1 = \frac{2P}{\pi} \cdot \int_{н_t}^{\infty} \frac{\nu_0 \varepsilon_2(\nu_0)}{\nu_0^2 - \nu^2} d\nu_0 \qquad (2)$$

для $\nu < \nu_0$, та використовуючи теорію збурень, Уемплом і Ді-Доменіко був отриманий вираз [3]:

$$e_1(\nu) = 1 + \nu_p^2 \sum_n \frac{f_n}{\nu_n^2 - \nu^2}, \qquad (3)$$

де P – головна частина інтеграла по Коші; $\varepsilon_2(\nu)$ - уявна частина електронної діелектричної постійної; ν - частота випромінювання; ν_n – власна частота коливань осциляторів; ν_t – порогова частота; $\nu_p = 4\pi n_0 e^2/m$ – частота плазми валентних електронів; f_n – сила електронного дипольного осцилятора, яка відповідає переходу при частоті ν_n. Сумування по всім осциляторам з частотами ν_n може бути замінено з достатньою точністю в області прозорості ($\nu < \nu_0$) виділенням першого осцилятора з найбільшою силою $f_1/(\nu_1^2 - \nu^2)$ і доданків, які залишилися. Комбінуючи ці вклади з першим доданком і зберігаючи доданки порядку ν^2, можна одержати в наближенні для двоосциляторної моделі [3, 4]:

$$n^2 - 1 = \frac{F}{E_0^2 - E^2} - \frac{E_1^2}{E^2} = \frac{E_d \cdot E_0}{E_0^2 - E^2} - \frac{E_1^2}{E^2}, \qquad (4)$$

де F – сила електронного осцилятора; E_0 – енергія власних коливань електронного осцилятора; E_1 – енергія фононного осцилятора; E_d – дисперсійна енергія ($E_d = F / E_0$), яка визначається взаємодією дипольних моментів флуктуацій електронної густини сусідніх атомів; E – енергія, яка відповідає тій частоті, на якій вимірюється показник заломлення. Можна припустити, що E_0 приблизно відповідає піку в $\varepsilon_2(h\nu)$ і може бути ідентифікована із середньою енергією переходів електронів з валентної зони у стани зони провідності. Перший доданок у рівнянні (4) – вклад електронів у показник заломлення, другий – вклад гратки. Саме від'ємний вклад гратки викликає нуль-дисперсію матеріалу. Енергію електронного осцилятора (E_0) і енергію фононного осцилятора (E_1) можна знайти з перших принципів, зв'язаних з структурою і хімічним складом матеріалу [4] .

На рис. 1 приведено експериментальні результати дослідження дисперсії показника заломлення n стекол $(GeSe_2)_{1-X}(As_2Se_3)_X$ шести складів. Аналіз даних показує, що найменше значення показника заломлення на заданій довжині хвилі λ спостерігається для $GeSe_2$. Показник заломлення в стеклах має тенденцію до більш високих значень із зменшенням концентрації $GeSe_2$. У короткохвильовій області спектру різке зростання n обумовлено початком краю поглинання. В області прозорості стекол спостерігається нормальний хід дисперсії показника заломлення.

Параметри E_0 і E_1 не зв'язані з яким-небудь конкретним резонансом у матеріалі, а є середніми значеннями енергій електронного та фононного осциляторів відповідно. Єдиний асимптотичний доданок для фононного вкладу у рівнянні (4) справедливий для частот, явно більш високих, ніж фундаментальні частоти фонону. Щоб одержати значення показника заломлення з представлень Зельмайера для низьких частот, необхідно мати

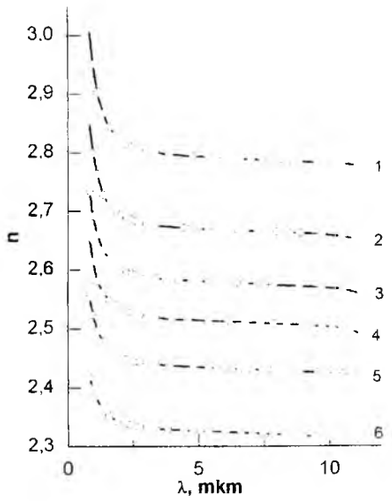


Рис 1. Дисперсія показника заломлення стекол $(GeSe_2)_{1-X}(As_2Se_3)_X$: ***1*** – X = 1,0; ***2*** – X = 0,8; ***3*** – X = 0,6; ***4*** – X = 0,4; ***5*** – X = 0,2; ***6*** – X = 0,0.

більше, ніж один вклад гратки.

Значення E_0, E_1, E_d можна знайти, розклавши рівняння (4) на два лінійні співвідношення. Для фононного вкладу ($E<<E_0$) вираз (4) можна записати як:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d}{E_0} - \frac{E_1^2}{E^2}. \qquad (5)$$

При апроксимації до прямої лінії графічної залежності $(n^2-1) = f(E^{-2})$ за тангенсом кута нахилу лінії можна визначити E_1^2 , а точка перетину з віссю ординат буде рівна відношенню E_d/E_0.

Вираз (4) для електронного вкладу матиме вигляд:

$$\left[n^2 - 1 + \frac{E_1^2}{E^2} \right]^{-1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{E^2}{E_d \cdot E_0}. \qquad (6)$$

Графічне зображення типу $[n^2-1+E_1^2/E^2]^{-1}=f(E^2)$ так само є прямою лінією, тангенс кута якої рівний $1/(E_dE_0)$, а точка перетину з віссю ординат - E_0/E_d.

На рис. 2 і 3 приведені вищезгадані залежності для стекол розрізу $(GeSe_2)_{1-X}(As_2Se_3)_X$. Використовуючи вказаний підхід, були знайдені параметри E_0, E_1 та E_d , значення яких приведено у табл.1. Одержані параметри, підставлені в рівняння Зельмайера (4), дають добре узгодження з показником заломлення досліджуваних матеріалів.

Використовуючи енергетичні параметри E_0, E_1, E_d, Уемплом [3, 4] було запропоновано вираз для нуль-дисперсії матеріалу, яка визначається як:

$$\lambda^0 = 1{,}63 \left[\frac{E_d}{E_0^3 \cdot E_1^2} \right]^{-1/4}. \qquad (7)$$

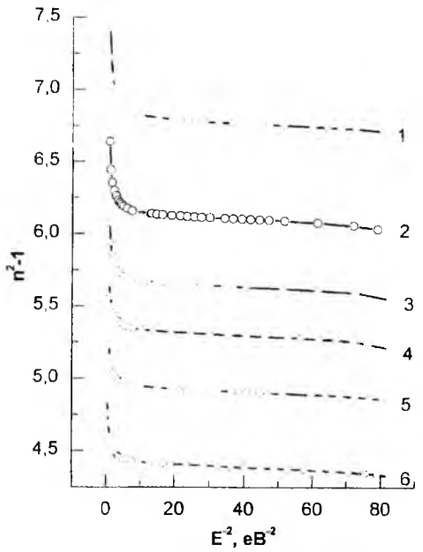


Рис. 2. Залежність $n^2 - 1 = f(1/E^2)$ для стекол $(GeSe_2)_{1-X}(As_2Se_3)_X$: *1* – X = 1,0; *2* – X = 0,8; *3* – X = 0,6; *4* – X = 0,4; *5* – X = 0,2; *6* – X = 0,0.

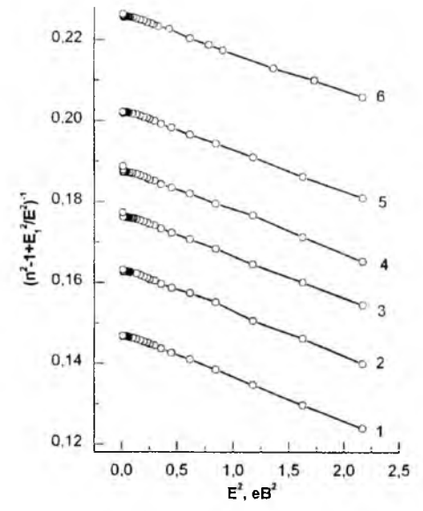


Рис. 3. Залежність $[n^2-1+E_1^2/E^2]^{-1} = f(E^2)$ стекол $(GeSe_2)_{1-X}(As_2Se_3)_X$: ***1*** – X = 1,0; ***2*** – X = 0,8; ***3*** – X = 0,6; ***4*** – X = 0,4; ***5*** – X = 0,2; ***6*** – X = 0,0.

Як показують результати розрахунків значення нуль-дисперсії для досліджуваних стекол знаходяться в області 5,86-7,30 мкм (табл. 1).

Внаслідок дисперсії показника заломлення і неідеальності джерел випромінювання, тобто наявності у них певної спектральної ширини випромінювання, спостерігається спотворення, а саме розширення імпульсів сигналів у оптичних лініях зв'язку. Для запобігання ситуацій, коли сусідні імпульси розширюються більше, ніж проміжок між ними і зливаються в один імпульс, при проектуванні систем передачі інформації збільшують проміжки між імпульсними сигналами, що приводить до свідомого зменшення частоти передачі інформації.

Оскільки звузити спектральну ширину випромінювачів важко (вона складає 5 - 7 нм для світлодіодів і 1 – 2 нм для інжекційних лазерів), то увага звертається на знаходження таких ділянок спектру, на яких спостерігається найменша залежність показника заломлення від довжини хвилі (тобто мінімальні значення коефіцієнта дисперсії $dn/d\lambda$). На цих ділянках розширення імпульсів буде мінімальним, а значить і проміжки між ними можна звести до мінімуму, що збільшить частоту передачі до максимального значення (звичайно, з урахуванням технічних обмежень по обробці інформації). Ефект дисперсії матеріалу виходить на перший план у довгих оптичних волокнах (порядку кілометрових довжин), так як гранична смуга пропускання інформації звужується пропорційно довжині волокна.

Часове розширення імпульсу τ (у пікосекундах) виражається добутком $\tau = M \cdot \Delta\lambda$, де $\Delta\lambda$ - спектральна ширина випромінювання (нм), M –матеріальна дисперсія (пс/нм-км), яка розраховується за формулою [5]:

$$M = -\frac{L}{c} \lambda \frac{d^2 n}{d\lambda^2}, \qquad (8)$$

де L – довжина оптичного волокна (км), c – швидкість світла у вакуумі (км/пс), λ – довжина хвилі випромінювання (нм).

Для знаходження коефіцієнта дисперсії $dn/d\lambda$ і коефіцієнта матеріальної дисперсії M експериментальні дані дисперсії показника заломлення стекол $(GeSe_2)_{1-X}(As_2Se_3)_X$ були описані за допомогою п'ятичленного поліному Герцбергера [5]:

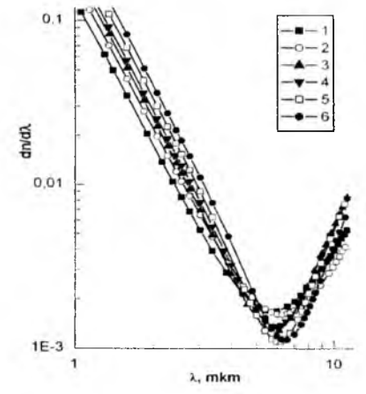


Рис.4. Коефіцієнт дисперсії стекол $(GeSe_2)_{1-X}(As_2Se_3)_X$: ***1*** – X = 0,0; ***2*** – X = 0,2; ***3*** – X = 0,4; ***4*** – X = 0,6; ***5*** – X = 0,8; ***6*** – X = 1,0.

Таблиця 1

Енергія фононного *(E_1)*, електронного *(E_0)* осциляторів, дисперсійна енергія E_d, та нуль-дисперсія λ^0 стекол $(GeSe_2)_{1-X}(As_2Se_3)_X$

Склад	E_1, еВ	E_0, еВ	E_d, еВ	λ^0, мкм
As_2Se_3	0,035	3,67	24,89	7,30
$(As_2Se_3)_{0.8}(GeSe_2)_{0.2}$	0,035	3,89	23,74	6,97
$(As_2Se_3)_{0.6}(GeSe_2)_{0.4}$	0,034	4,11	23,20	6,68
$(As_2Se_3)_{0.4}(GeSe_2)_{0.6}$	0,034	4,26	22,66	6,51
$(As_2Se_3)_{0.2}(GeSe_2)_{0.8}$	0,033	4,54	22,44	6,23
$GeSe_2$	0,033	4,91	21,72	5,86

$$n = A_1 + \frac{A_2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{A_3}{\left(\lambda^2 - \lambda_0^2\right)^2} + \lambda^2 A_4 + \lambda^4 A_5, \quad (9)$$

де λ_0 – довжина хвилі, яка відповідає енергії електронного осцилятора, обчисленої за моделлю Зельмайера. Коефіцієнти A_1 - A_5 поліному, були розраховані по програмі з використанням методу найменших квадратів. Максимальна відмінність показника заломлення за формулою (9) від експериментальних даних складає 0,002.

Перша похідна поліному (9) визначає коефіцієнт дисперсії досліджуваних стекол. Дана залежність приведена на рис. 4. Як видно з графіку, мінімальне значення коефіцієнта дисперсії спостерігається на довжинах хвиль, що відповідає λ^0 і збільшується з ростом концентрації GeS_2

Спектральна залежність дисперсії матеріалу досліджуваних стекол (розрахована для довжини волокна $L = 1$ *км*) приведена на рис. 5. Для діапазону довжин хвиль від 4 до 10 мкм коефіцієнт M знаходиться у межах ± 30 пс/нм - км. Значення нуль-дисперсії, які розраховані за моделлю Зельмайера та поліномом Герцбергера (довжини хвиль, при яких коефіцієнт M рівний нулю) відрізняються між собою не більше, ніж на 0,03 мкм.

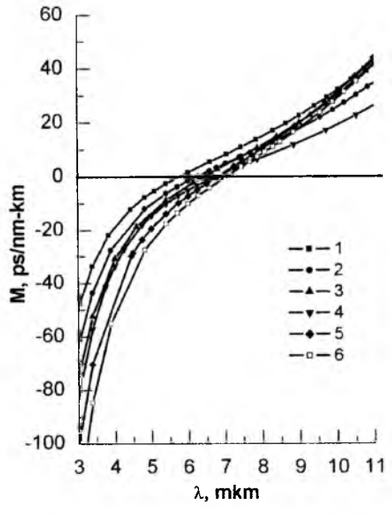


Рис. 5. Матеріальна дисперсія стекол $(GeSe_2)_{1-X}(As_2Se_3)_X$: ***1*** – X = 0,0; ***2*** – X = 0,2; ***3*** – X = 0,4; ***4*** – X = 0,6; ***5*** – X = 0,8; ***6*** – X = 1,0.

Висновки

Проведено експериментальні дослідження дисперсії показника заломлення стекол $(GeSe_2)_{1-X}(As_2Se_3)_X$, значення яких описано за допомогою п'ятичленного поліному Герцберга. Використовуючи одержані коефіцієнти поліному, побудовано залежності матеріальної дисперсії в області прозорості стекол розглянутого розрізу. Одержано, що М досліджених стекол знаходиться в межах ± 30 пс/(нм-км) для спектральної області 4 – 10 мкм.

Використано формальне математичне наближення Зельмаєра для визначення нуль-дисперсії (λ^0) стекол $(GeSe_2)_{1-X}(As_2Se_3)_X$ (λ_0 = 7,30 мкм для As_2Se_3 і λ_0 = 5,86 мкм для $GeSe_2$), що узгоджується з результатами спектральної залежності матеріальної дисперсії.

Росола І.Й. – к.ф.-м.н., доцент кафедри твердотільної електроніки;
Юркович Н.В. – к.ф.-м.н., доцент кафедри твердотільної електроніки;
Горват Г.Т. – м.н.с. кафедри твердотільної електроніки .

[1] П.П. Пуга, Д.Ш. Ковач, В.А. Зубань, А.Н. Борець. Температурная рефрактометрическая установка на базе оптической делительной головки ОДГ-10 // *Метрологическое обеспечение производства и контрольно-измерительная техника.* Ужгород, сс. 43-47 (1984).
[2] Б.В. Иоффе. *Рефрактометрические методы химии.* Химия, Л. 344 с. (1983).
[3] S.H. Wemple, M. Di Dominico. Behaviour of the dielectric constant in covalent and ionic materials // *Phys.Rev.B.*, **3**(4), pp. 1338-1352 (1971).
[4] S.H. Wemple. Refractive–index behaviour of amorphous semiconductors and glasses // *Phys.Rev.B.*, **7**(8), pp. 3767-3777 (1973).
[5] P. Klocek, L. Colombo. Index of refraction, dispersion, bandgap and light scattering in GeSe and GeSbSe glasses // *J.Non-Cryst.Solids.*, **93**(1), pp.1-16 (1987).

I.J. Rosola, N.V. Yurkovych, H.T. Horvat

Dispersion In $(Gese_2)_{1-X}(As_2se_3)_X$ Glasses

Uzhgorod National University, 88 000, Uzhgorod, Voloshyna,54
yurkovich@gala.net

An experimental study of the refractive indices n in $(GeSe_2)_{1-X}(As_2Se_3)_X$ glasses was performed. Experimental results were fitted by the Herzberger pentanomial which gave a possibility to calculate the $dn/d\lambda$ and $d^2n/d\lambda^2$ values. With increasing the As concentration in the glasses the value of $dn/d\lambda$ decreases, the zero-dispersion is shifted towards the longwaves region spectrum.

Key words: index of refraction, chalcogenide glasses, coefficient of dispersion, material dispersion.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 322-324

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 322-324

УДК 621. 794.4

ISSN 1729-4428

І.В. Горічок

Енергії утворення вакансій у кристалах A^2B^6

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

Використовуючи напівемпіричний метод, розраховано енергії утворення моновакансій металу та халькогену у кристалах A^2B^6. Встановлено, що деформації в околі нейтральних вакансій не є значними і суттєво не впливають на значення енергій утворення цих дефектів. Розраховані величини енергій утворення вакансій узгоджуються з літературними даними, і можуть бути використані для оцінки концентрацій цих дефектів у напівпровідниках.

Ключові слова: бінарні напівпровідники, точкові дефекти, енергія утворення вакансій.

Стаття поступила до редакції 23.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Енергії утворення вакансій E – важливий параметр точкових дефектів, що дозволяє робити висновки про їх можливі концентрації у кристалах. Існуючі методи визначення числових значень E в більшості випадків можуть бути реалізовані виключно з використанням електронно-обчислювальних машин, оскільки основані переважно на розвязку рівнянь Хартрі-Фока-Рутана. Та, незважаючи на значний прогрес у розвитку ЕОМ, деякі задачі теорії дефектів все ж залишаються важко розв'язуваними, а іноді й взагалі практично нерозвязуваними в рамках використовуваних наближень. Тому пошук відносно простих методів аналітичного визначення ентальпій утворення дефектів є актуальним. Метою даної роботи є визначення енергій утворення вакансій металу та халькогену у кристалах A^2B^6, використовуючи напівемпіричний метод, запропонований у роботі [1].

I. Розрахунок енергій утворення

Енерія утворення вакансій у напівпровіднику, згідно [1], розраховується за формулою:

$$E_V = E_0 - E_Z + E_K + \Delta E_1 + \Delta E_2 . \qquad (1)$$

Величину E_0 у [1] визначають як різницю між ентальпіями сублімації та утворення сполуки з елементів при стандартних умовах. Проте ми використовували не вказану різницю, а енергії атомізації сполук E_{at} [2] чи енергії звязків D [3], як і у роботах [4-5] (табл.1).

E_Z – енергія утворення нових зв'язків, яку автори [1] пропонують не обчислювати, а прийняти рівною енергії плавлення для чистих елементів, які оточують вакансію і утворюють нові зв'язки. Таким чином енергія E_z визначається як

$$E_Z = x \cdot \delta_1 , \qquad (2)$$

де x – кількість нових звязків A-A (для V_B) чи B-B (для V_A), δ_1 – енергія одного зв'язку, яка приймається рівною енергії плавлення чистих елементів A чи B відповідно (табл.1).

E_K у (1) визначає енергію кулонівської взаємодії атомів навколо вакансії:

$$E_K = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{z^*_{A,B} \cdot z^*_{A,B}}{\varepsilon \cdot r} . \qquad (3)$$

Тут z* – ефективні заряди атомів, ε_0 – електрична стала, ε – статична діелектрична проникність [6], r – відстань між атомами одного сорту (табл.1).

Четвертий та п'ятий доданки у (1) відповідальні за зміну енергії зв'язку між атомами з першої координаційної сфери навколо вакансії (ΔE_1) та між атомами з першої та другої координаційними сферами (ΔE_2). Ці величини можна представити у вигляді потенціала Морзе [1]:

$$\Delta E_1 = x \cdot \delta_1 \left\{1 - \exp\left[-\sqrt{\beta/(2\cdot\delta_1)} \cdot (r - r_0)\right]\right\}^2 , \qquad (4)$$

де r_0 – початкова відстань між атомами у пешій координаційній сфері, r – релаксована відстань, β – силова стала для атомів одного сорту,

$$\Delta E_2 = y \cdot D \left\{1 - \exp\left[-\sqrt{\alpha/(2\cdot D)} \cdot (d - d_0)\right]\right\}^2 . \qquad (5)$$

Тут d_0 – початкова відстань між атомами пешої та другої координаційними сферами, d – релаксована відстань, α – силова стала для атомів різного сорту. Значення r та d визначались з умови мінімуму енергії вакансії.

Таблиця 1

Параметри кристалів халькогенідів цинку та кадмію

	ZnS	ZnTe	CdS	CdTe
D, eV	1.59 [3]	1.14 [3]	1.42 [3]	1.03 [3]
E_{at}, eV	4·1.22 [2]	4·0.97 [2]	4·1.05 [2]	4·0.88 [2]
δ_1(метал), eB	0.077 [9]	0.077 [9]	0.06 [9]	0.06 [9]
δ_1(неметал),eB	0.015 [9]	0.18 [9]	0.015 [9]	0.18 [9]
d_0, A	2.34 [3]	2.64 [3]	2.53 [3]	2.81 [3]
r_0, A	3.82 [3]	4.32 [3]	4.12 [3]	4.58 [3]
ε_0	8.32 [6]	10.1 [6]	9.3 [6]	10.6 [6]
z*, e	0.64 [3]* 0.54 [10]* 0.52 [11]* 0.85 [2]	0.68 [3]* 0.43 [10]* 0.20 [11]*	0.4 [3]* 0.76 [11]* 0.73-0.9 [2]	0.48 [3]* 0.68 [10]* 0.72 [11]* 0.62-0.95[2]
α, Н/м	41.38 [12] 29.63 [10]** 40.37 [3]**	28.5 [12] 22.79 [10]** 29.49 [3]**		 20.01 [10]** 26.55 [3]**
β, Н/м	4.83 [12] 30.3 [10]** 5.27 [3]**	4.43 [12] 23.1 [10]** 4.67 [3]**		 19.3 [10]** 2.70 [3]**

* - визначено за даними про іонність по формулі $z^*_{metal} = N - 4 + 4\alpha_p$, $z^*_{metaloid} = N - 4 - 4\alpha_p$, де N – група елементу у хімічній таблиці елементів, α_p – ступінь іонності [3].

**- визначено за даними про коефіцієнти пружності c_{11}, c_{12} по формулі $\alpha = a/4 (c_{11} + 3c_{12})$, $\beta = a/4 (c_{11} - c_{12})$, де a – стала гратки [11].

II. Результати розрахунків та їх обговорення

Результати розрахунків, проведених на основі вище викладеного методу, наведено у таблиці 2.

Очевидно, основним джерелом похибки при розрахунках є спосіб визначення величини E_0. Не менш значною може бути і похибка при визначенні енергії утворення нових звязків E_z, адже реальна енергія E_z суттєво може відрізнятись від тієї величини, яку в [1] пропонується вибирати рівною енергії плавлення чистих елементів. Великий розкид літературних даних спостерігається для ефективних атомних зарядів, що зумовлено як неоднозначністю самого поняття ефективного атомного заряду у кристалах з неіонним характером зв'язку [3], так і значною кількістю методів його визначення.

Порівняння отриманих нами значень енергій утворення вакансій з даними робіт [13-16], все ж свідчить про їх адекватність та можливість використання при моделюванні дефектних підсистем кристалів. Кращу кореляцію отримано для вакансій металу. Енергії ж утворення вакансій халькогену відрізняються більше ніж на 1 еВ, що є суттєвим при моделювання дефектної структури з використанням цих значень. Такий результат можна пояснити використанням значних спрощень, які зроблено у теорії при розрахунку енергій утворення. Зокрема, у роботі [13], де при розрахунку енергій утворення використано розширений метод Хюккеля, може не виконуватись припущення про збереження sp^3-гібридизації для вакансій халькогену, оскільки атоми з першої координаційної сфери вакансії є металами, які у чистому вигляді характеризуються металічним

Таблиця 2

Енергії утворення вакансій та релаксовані значення міжатомних відстаней

	ZnS	ZnTe	CdS	CdTe
$E(V_A)$, $E(V_B)$, eB (D)	8.23; 7.86	4.39; 5.01	6.79; 6.52	3.72; 4.44
$E(V_A)$, $E(V_B)$, eB (E_{at})	6.75; 6.38	3.71; 4.32	5.31; 5.04	3.12; 3.84
$E(V_A)$, $E(V_B)$, eB (E_{at}+relax)		3.66; 4.29		3.10; 3.82
$r_{A\text{-}A}$, $r_{B\text{-}B}$ (relax), A		4.48; 4.49		4.74; 4.77
$r_{B\text{-}A}$, $r_{A\text{-}B}$ (relax), A		2.59; 2.59		2.77; 2.77
[13]	5.56; 4.33	4.08; 2.81	5.22; 4.00	3.65; 2.54
[14] (V^{1-}_{Cd}, V^{2+}_{Te})				3.66; 4,70
[15]				3,44; 5,56
[16]				2,67; 3,24

нелокалізованим і ненапрямленими звязками. Найбільша різниця між енергіями визначеними різними методами спостерігається для сульфіду цинку. Про аналогічне „випадання" результатів розрахунку енергій утворення дефектів у ZnS з загальних закономірностей, спостережуваних для кристалів A^2B^6, зазначено і у роботі [6].

Важливим результатом розрахунку є відсутність значних деформацій в околі дефекту (табл.2), що часто постулюється при розрахунках. Проте, варто зазначити, що деформації можуть суттєво відрізнятися (як кількісно так і якісно) для нейонізованих та йонізованих дефектів [17].

Висновки

1. На основі термодинамічних підходів розраховано енергії утворення моновакансій металу та халькогену у кристалах A^2B^6.
2. Встановлено, що деформації в околі нейтральних вакансій не є значними і суттєво не впливають на значення енергій утворення цих дефектів.
3. Розраховані значення енергій утворення вакансій узгоджуються з літературними даними, і можуть бути використані для оцінки концентрацій цих дефектів у напівпровідниках.

[1] В.Д, Вернер Д.К. Ничуговский. Энергия образования вакансий атомов металлов в арсениде галлия и в антимониде индия // *ФТТ*, **15**, сс. 2012–2013 (1973).

[2] С.А. Медведев *Введение в технологию полупроводниковых материалов*. М.: Висшая Школа, 504 с. (1970).

[3] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи*. Мир, М. Т1. 381 с., Т2. 332 с. (1983).

[4] Н.В. Ганина , В.А. Шмугуров , В.И. Фистуль . Квантово-химический метод определения энтальпии образования моновакансий в полупроводниках // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3), сс. 430-435 (2004).

[5] Н.В. Ганина, В.А. Шмугуров, В.И. Фистуль. Квантово-химическое определения энтальпии образования моновакансий в полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**(1), сс. 94-95 (2004).

[6] А. Сакалас, З. Янушкявичюс. *Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях.* – Вильнюс: Мокслас, 153 с. (1988).

[7] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галущак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках А4В6*. Плай, Івано-Франківськ. 164 с. (1999).

[8] А.А. Левин *Зонная теория и эмпирические корреляции для алмазоподобных полупроводниковых кристаллов* // *ФТП*, **8**(8), сс.1481–1487 (1971).

[9] И.Л. Кнунянц *Химическая энциклопедия. В пяти томах.* М. Советская энциклопедия, (1988).

[10] Ю.Х. Векилов Упругие постоянные и характеристики динамики решетки некоторых соединений $A^{II}B^{VI}$ / Ю.Х. Векилов, А.П.Русаков // ФТТ, **13**(4), сс. 1157-1162 (1971).

[11] Ю.А. Буренков, С.П. Никаноров . Упругие свойства и силы связи кристаллов с решетками алмаза и сфалерита // *ФТТ*, **26**(11), сс. 3224–3232 (1984).

[12] Е.Н. Прыкина, Ю.И. Полыгалов, А.В. Копытов. Колебательные спектры напряженных (001) сверхрешеток ZnSe/ZnS, ZnSe/ZnTe, ZnS/ZnTe в модели Китинга // ФТП, **35**(1), сс.89–91 (2001).

[13] В.В. Прокопів, І.В. Горічок. Ентальпія утворення моновакансій у сполуках $A^{II}B^{VI}$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(4), сс. 717–719 (2006).

[14] В.В. Прокопів, І.В. Горічок, У.М. Писклинець. Домінуючі точкові дефекти у нелегованому CdTe // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика*, (3), сс. 75–80 (2007).

[15] M.A. Berding. Native defects in CdTe // Phys. Rev., **60**(12), pp. 8943–8950 (1999).

[16] W. Su-Huai, S. Zhang. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe // Phys. Rev., V. B66. – pp. 1552111–15521110 (2002).

[17] S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert . Vacancies in CdTe: experiment and theory // *Physica B.* V. 308-310. pp. 958–962 (2001).

I.V. Gorichok

Energy Formation of Vacancies in the Crystals A^2B^6

Physicochemical Institute
Department of Physics and Chemistry of Solid State
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e- mail: goritchok@rambler.ru

Based on thermodynamic approaches calculated enthalpy of formation of metal and chalcogen monovacansies in the crystals A^2B^6. Established that the strain in the vicinity of neutral vacancies are not significant and does not significantly affect the value of the energies of formation of these defects. The calculated values of formation energies of vacancies consistent with the literature data, and can be used to measure concentrations of these defects in semiconductors.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 325-331

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 325-331

УДК 621.383.8

ISSN 1729-4428

А.І. Євтушенко[1], В.Й. Лазоренко[1], Г.В. Лашкарьов[1], В.А. Карпина[1], В.А. Батурин[2], А.Ю. Карпенко[2], Л.М. Удовенко[1]

Фізичні принципи росту товстих структурно досконалих плівок ZnO при магнетронному розпиленні

[1]*Інститут проблем матеріалознавства ім.. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижанівського 3, 03680, Київ, Україна, e-mail: a.ievtushenko@ipms.kiev.ua*
[2]*Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавловська 58, 40030, Суми, Україна*

Запропоновано новий принцип росту плівок ZnO контрольованої товщини з використанням методу магнетронного розпилення. Досліджено структуру та фотолюмінісцентні властивості плівок, вирощених на сапфірових, кремнієвих та скляних підкладках. Продемонстровано, що всі плівки, осаджені з використанням запропонованої процедури на різні типи підкладок, є структурно досконалими і високотекстурованими та володіють високою інтенсивністю ультрафіолетової люмінесценції.

Ключові слова: товсті плівки ZnO, магнетронне розпилення, структура, фотолюмінесценція.

Стаття поступила до редакції 29.09.2010; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Останнім часом в науковій літературі активно розвиваються ідеї використання оксиду цинку (ZnO) в якості активного матеріалу ефективних випромінюючих та чутливих пристроїв видимого та ультрафіолетового (УФ) випромінювання [1 - 3]. ZnO є прямозонним широкозонним напівпровідником (Eg = 3,37 еВ). Він відзначається великою енергією зв'язку екситона (≈ 60 меВ), що є перспективним для створення на його основі світлодіодів та лазерів. Однак проблемою є існування в ZnO різного роду структурних дефектів, які можуть утворювати центри безвипромінювальної рекомбінації, що призводить до зниження інтенсивності УФ люмінесценції, а також до появи додаткової, так званої дефектної емісії в видимій області спектру. Тому важливим практичним завданням є вирощування плівок ZnO високої структурної досконалості, здатних до інтенсивної монохроматичної УФ емісії. Крім того відомо, що інтенсивність люмінесценції в значній мірі залежить від товщини шару оксиду цинку – потужне випромінювання демонструють плівки ZnO товщиною в одиниці мікронів та масиви мікрокристалітів, осаджених з газової фази, висотою до десяти мікронів і більше. Нами, на основі багаторічного досвіду по осадженню плівок ZnO різними методами та узагальнення літературних даних, була виявлена проблемність конденсації структурно досконалих високотекстурованих плівок оксиду цинку мікронних товщин при традиційних умовах вирощування. Як правило, виростити плівку ZnO товщиною більше 300 - 400 нм не вдається навіть при довготривалому безперервному, до декількох годин, процесі осадження методом магнетронного розпилення.

I. Новий принцип магнетронного вирощування товстих плівок ZnO

Потрібно наголосити, що найбільш поширеними і доступними методами вирощування плівок ZnO є методи іонно-плазмового розпилення цинкової мішені у реакційному киснево-аргоновому середовищі. Вже давно встановлено, що плівки, отримані цими методами осадження, мають значно кращу досконалість, ніж плівки, осаджені методом термічного випаровування. Перші плівки мають хорошу адгезію, є більш однорідними та мають більш стабільні властивості. Це пояснюється більш високою енергією атомів, які конденсуються. Розпилені атоми мають енергію на 1 - 2 порядки вищу, ніж атоми, які випаровуються, що забезпечує самоочищення плівки від газових домішок в процесі росту, внаслідок чого підвищується структурна досконалість конденсату, покращуються його фізичні властивості і адгезія до підкладки.

Значна доля кінетичної енергії вибитих з мішені атомів виділяється на поверхні конденсату у вигляді тепла [4]. Тому варто очікувати, що це тепло вкупі з теплотою конденсації, що виділяється при формуванні кристалічної структури, здатні суттєво

підвищити температуру поверхні росту (T_{surf}), створивши значний градієнт температури по нормалі в глибину плівки. Ефект значної різниці між температурою верхнього шару плівки та температурою підкладки був помічений вже давно [5, 6], а також в [7]. Особливо ретельно це явище було досліджено в роботах Шагіняна Л.Р. при магнетронному осадженні металевих плівок з великою теплопровідністю [8, 9].

В цитованих роботах температуру поверхні росту T_{surf} та температуру підкладки T_{sub} вимірювали в процесі осадження металевих плівок незалежними способами. Температуру поверхні визначали за допомогою ІЧ-камери, яка фіксувала потік інфрачервоного випромінювання з поверхні росту та за допомогою комп'ютерної обробки термограм, встановлювали істинну температуру $T_{surf.}$ Одночасно, з використанням традиційного термопарного методу, вимірювалась і температура підкладки T_{sub}. Температуру фіксували впродовж всього процесу осадження в залежності від густини потоку атомів, що дало можливість порівняти значення $T_{surf.}$ та T_{sub} на різних часових етапах осадження і в залежності від швидкості росту плівок. Було показано, що температура поверхні росту пропорційна густині потоку атомів, що конденсуються, стрімко зростає з початку осадження, насичується в умовах стаціонарного росту і спадає після зупинки процесу. В той же час температура підкладки змінюється з часом по такому ж закону, що і $T_{surf.}$, залишаючись при цьому значно нижчою за неї. Різниця між $T_{surf.}$ та T_{sub} для одного і того ж часового періоду осадження, в залежності від потужності магнетрона, сягала 300 – 400 °С. На основі ретельного аналізу одержаних результатів, автори стверджують, що $T_{surf.}$ є температура надтонкого поверхневого перегрітого шару, який складається з рухливих атомів і має низьку теплопровідність. Останнє обумовлено обмеженим обміном енергією між адатомами шару та атомами плівки. Цей шар є речовина, що відділяє парову фазу від твердої (кристалічної), і тому може розглядатись як гарячий рідкоподібний шар. Таким чином можна стверджувати, що реальна температура росту при магнетронному методі осадження є температура поверхні $T_{surf.}$, а не температура підкладинки T_{sub}, яку традиційно контролюють.

Якщо кінетична енергія падаючих на поверхню кристала атомів є недостатньо високою, а температура підкладки є низькою, то теплової енергії атомів може не вистачити для того, щоб забезпечити їх поверхневу дифузію на поверхні росту і такі атоми будуть «замерзати» у випадкових позиціях, не створюючи регулярну кристалічну ґратку. Підлітаючі атоми можуть покидати перегріту поверхню росту (ревипаровування) і конденсуватись на найбільш холодних поверхнях ростової камери.

Аналізуючи вищесказане, ми прийшли до висновку, що причиною труднощів вирощування плівок оксиду цинку мікронних товщин при магнетронному методі осадження може бути достатньо висока температура поверхні росту. Успішна конденсація відбувається в перші кілька хвилин процесу до тих пір, поки завдяки бомбардуванню високоенергетичними іонами температура T_{surf} не стає критично високою. До цього часу кількість атомів, що будують ґратку, значно більша за тих, що покидають поверхню росту. Плівка буде рости до тих пір, доки потік атомів, що адсорбуються на поверхні, і потік атомів, що ревипаровуються, не зрівняються. Саме це відбувається при досягненні критичної температури. В результаті плівка перестає рости при будь-якій тривалості процесу осадження.

При вирощуванні металевих плівок температура поверхні росту (T_{surf}) суттєво зменшується за 2 - 3 хвилини після вимкнення магнетрону [10]. Враховуючи вищесказане, нами був запропонований новий технологічний метод багатостадійного осадження товстих плівок ZnO. Метод базується на тому, що для запобігання ревипаровуванню атомів, що осаджуються (адатомів), потрібно знизити температуру поверхні росту T_{surf} шляхом вимкнення магнетрону. Після витримки, магнетрон знову включаємо і плівка знову продовжує рости до досягнення критичної температури поверхні. Загалом, запропонований нами метод росту плівок ZnO полягає в тому, що осадження здійснюється не безперервно, як при традиційному магнетронному розпиленні, а поетапно, з технологічними перервами. Стадії росту змінюються стадіями охолодження поверхні росту за час технологічних перерв роботи магнетрона. Конденсація плівки зазначеним способом продовжується до тих пір, поки не буде досягнута необхідна її товщина.

Отже, метою цієї роботи є дослідження ефекту введення запропонованого нами постадійного методу осадження при магнетронному розпиленні плівок ZnO на їх структурні, оптичні та фізичні властивості.

II. Методика експерименту

2.1. Експериментальна процедура.

Плівки ZnO осаджували методом реактивного ВЧ магнетронного розпилення на *с*-сапфір, Si (100) та скляні підкладки. В якості мішені було використано металічний цинк чистотою 99,99 %. Осадження проводили в 5 етапів, кожний з яких складався зі стадії напилення плівки та зі стадії технологічної зупинки. На рис. 1 представлено схематичне зображення технологічного процесу осадження у вигляді залежності товщини плівки від часу вирощування.

Температуру підкладки на усіх етапах осадження підтримували постійною. Враховуючи більш низьку теплопровідність ZnO в порівнянні з металевими плівками, для яких було встановлено в роботах Шагіняна Л.Р. часову динаміку температури поверхні росту, часові параметри поетапного осадження плівок нами були вибрані наступні: час росту склав 15 хвилин, а час зупинок – 5 хвилин (рис.1). При осадженні плівок ZnO на вказані вище підкладки підтримували постійними такі технологічні

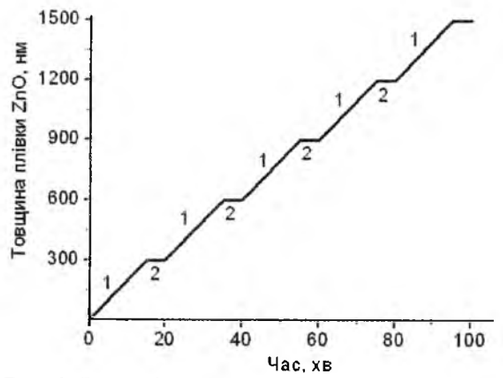


Рис. 1. Залежність товщини плівки ZnO від часу вирощування: 1) стадія напилення плівки та 2) стадія технологічної зупинки процесу напилення.

Таблиця 1

Параметри осадження плівок ZnO на різні типи підкладок

Параметри / Підкладка	c-Al_2O_3	ZnO/Si (100)	ZnO/Glass
T_{sub}, °C	400	250	300
P(O_2), Па	0,5	0,3	0,7

параметри осадження як потужність магнетрону (200 Вт), парціальний тиск газу-носія аргону (1 Па) та відстань мішень-підкладка (7 см). Температура підкладки та парціальний тиск кисню в камері осадження були нами оптимізовані раніше [11]. В таблиці 1 представлено такі параметри як температура підкладки (T_{sub}) та парціальний тиск кисню (P(O_2)) при осадженні на різні підкладки.

2.2. Методи досліджень.

Структурну досконалість одержаних плівок оцінювали шляхом визначення кутової напівширини дифракційних максимумів першого та другого порядку відбиття рентгенівського випромінювання, одержаних гоніодифрактометричним методом в умовах одночасного обертання зразка і лічильника (криві θ - 2θ) з використанням комп'ютеризованого рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 (Cu-Kα, $\lambda = 0{,}1542$ нм). Критерієм структурної досконалості було вибрано величину розмиття (розширення) інтерференційних піків

$$\beta = \sqrt{B^2 - \varepsilon^2}\,, \qquad (1)$$

де B – експериментальна напівширина інтерференційного максимуму досліджуваних плівок, ε – додаткове розмиття, викликане похибкою дифрактометра.

Відомо [12], що розмиття дифракційних максимумів на рентгенограмах обумовлено декількома факторами, основним з яких є середній розмір ідеальних кристалітів L, з яких сформована плівка (областей когерентного розсіювання) та наявністю в плівці мікронапруг, пов'язаних з неоднорідною пружною деформацією $\frac{\Delta d}{d}$. Розширення піків на рентгенограмах, викликане мозаїчністю структури і розмірами кристалітів, визначається формулою [12]:

$$\beta = \frac{0{,}9\lambda}{L\cos\theta} \qquad (2)$$

В теорії розсіювання рентгенівського випромінювання приймається, що досліджуваний кристал не є суцільно досконалим, а складається з малих блоків (лінійні розміри яких знаходяться на рівні 10^{-5} см), повернутих один відносно другого на малі кути (порядку одиниць кутових хвилин). Інтенсивність розсіювання від одного блоку визначається різницею фаз, амплітудами хвиль, розсіяних усіма атомами блоку. Сумарна інтенсивність розсіювання від всього кристала дорівнює сумі інтенсивностей розсіяння різними блоками, оскільки повороти і зміщення блоків один відносно другого є нерегулярними.

Кожний блок вважається досконалим тоді, коли дотримується постійність періодів ґратки в усьому об'ємі блоку. Кристал, що складається із таких малих, але кристалографічно досконалих блоків, називають ідеально мозаїчним, а лінійний їх розмір L називається областю когерентного розсіювання (ОКР) рентгенівських променів, оскільки кожний такий блок (область) розсіює електромагнітну хвилю без зміни її енергії та частоти коливання.

Відомо [12], що, коли розмір кристалітів стає меншим величини 10^{-5} см при подрібненні блоків шляхом пластичної деформації, завжди спостерігається розширення дифракційних ліній на рентгенограмах. Теоретично було показано, що коли б ефект розширення ліній визивався лише подрібненням кристалітів, то кутова залежність такого розширення визначалась б формулою (2).

В дійсності при розширенні ліній на рентгенограмах пластично деформованого металу не спостерігається вказана вище кутова залежність. Це вказує на те, що розширення ліній в загальному випадку обумовлене не лише розмірами ОКР, а й іншим механізмом – наявністю залишкових мікронапруг, які неоднорідно змінюють період ґратки в різних кристалітах та блоках кристалічної структури окремого кристаліта. Тоді кожний кристаліт (або блок) має період ґратки трохи інший, ніж сусідній кристаліт (блок), внаслідок чого лінії рентгенограми виявляються розширеними. Величина розширення обумовлюється діапазоном, в межах якого змінюється міжплощинна відстань $\pm\Delta d$. $\pm\frac{\Delta d}{d}$ є кількісною характеристикою величини мікронапруг, існуючих в зразках.

Розширення рентгенівських ліній, обумовлене наявністю лише мікронапруг має іншу кутову залежність, ніж у випадку подрібнення ОКР, а саме

$$\beta = \pm\frac{\Delta d}{d}\cdot 4tg\,\theta \qquad (3)$$

Реально розширення ліній на рентгенограмах має

складну кутову залежність, яка свідчить про суперпозицію обох чинників: наявності мікронапруг і розмірів кристалітів. Різний вплив цих двох факторів на залежність ширини лінії від кута відбивання дозволяє розділити вказані ефекти і визначити кожний з них окремо.

При апроксимації профілю дифракційних піків функцією Гауса фізичне уширення, яке враховує обидва механізми, визначається співвідношенням [13]

$$\beta^2 = \frac{\lambda^2}{L^2 \cos^2\theta} + 16 tg^2\theta (\frac{\Delta d}{d})^2 \qquad (4)$$

В випадку, коли є значення β дифракційного піку першого порядку відбиття при θ_1 і другого порядку відбиття при θ_2, можна легко розв'язати систему двох рівнянь для двох різних порядків відбиття і визначити значення двох невідомих, а саме - середній лінійний розмір області когерентного розсіювання L та величину мікродеформацій $\frac{\Delta d}{d}$ в напрямку нормалі до площини відбиття.

Значно простіше визначається $\frac{\Delta d}{d}$ та L графічним способом. Рівняння (4) можна трансформувати, помноживши всі його члени на $\frac{\cos^2\theta}{\lambda^2}$, в рівняння прямої:

$$\frac{\beta^2 \cos^2\theta}{\lambda^2} = \frac{1}{L^2} + 16(\frac{\Delta d}{d})^2 \cdot \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$$

Використовуючи величини розширення першого і другого порядків відбиття, і побудувавши графік залежності $\frac{\beta^2 \cos^2\theta}{\lambda^2}$ від $\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$, одержимо пряму, що перетинає вісь ординат при $в = \frac{1}{L^2}$ і для якої $tg\alpha = 16(\frac{\Delta d}{d})^2$ (рис. 2), що дозволяє визначити

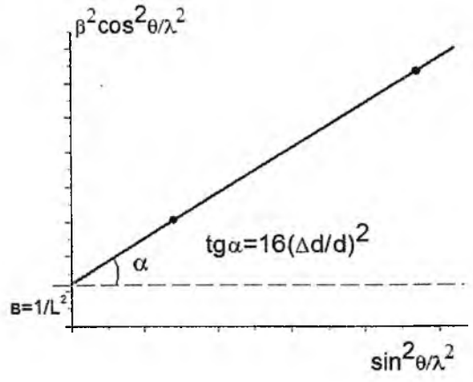


Рис. 2. До роздільного визначення мікронапруг і лінійних розмірів ОКР.

величину області когерентного розсіювання (L) та величину мікродеформацій ($\frac{\Delta d}{d}$).

Товщини плівок були визначені за допомогою оптичного інтерферометру МІІ-4. Спектри фотолюмінесценції виміряні при кімнатній температурі при збудженні неперервним Nd:YVO лазером (266 нм). Скануючу електронну мікроскопію використовували для контролю однорідності плівок по товщині (ZEISS EVO 50 XVP SEM).

III. Результати та їх обговорення

На рис. 3 представлені апроксимовані функцією Гауса піки рентгенівської дифракції плівок ZnO, осаджених на різні підкладки. Як видно з рисунку, для всіх вирощених плівок за використанням

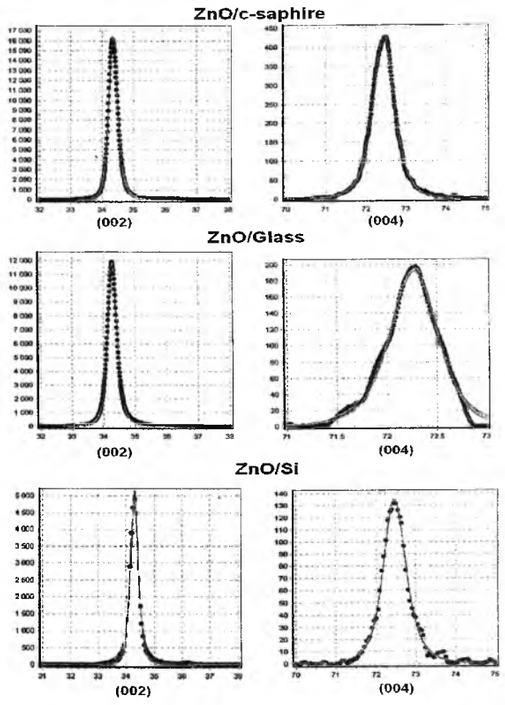


Рис.3. Піки рентгенівської дифракції плівок ZnO, осаджених на різні підкладки.

багатошарового осадження характерним є наявність піків переважної орієнтації (002) першого і другого порядку відбиття.

Наявність піків першого і другого порядку відбиття дало змогу розділити вплив двох механізмів уширення рентгенівських ліній і визначити L та $\frac{\Delta d}{d}$ для кожного зразка за вищеописаною методикою. З отриманих величин мікродеформацій ($\frac{\Delta d}{d}$) були розраховані значення напруг в плівках (σ), використовуючи методику описану в роботі [11]. Крім того визначення лінійних розмірів ОКР (L) дало можливість оцінити густину дислокацій у вирощених плівках, використовуючи формулу

Таблиця 2

Параметри плівок ZnO, осаджених на різні типи підкладок, за даними РФА

Матеріал підкладки	2θ для (0001), град	c, нм	B, град	L, нм	$\frac{\Delta d}{d}$	σ, ГПа	n_d, $см^{-2}$	Товщина плівки, нм
сапфір	34,40(002) 72,44(004)	0,5206 0,5222	0,38 0,75	50,0	$4{,}28\cdot10^{-3}$	-0,997	$4{,}0\cdot10^{10}$	1500
кремній	34,34(002) 72,50(004)	0,5222 0,5214	0,39 0,80	44,0	$4{,}56\cdot10^{-3}$	-1,062	$5{,}2\cdot10^{10}$	1050
скло	34,34(002) 72,22(004)	0,5222 0,5232	0,41 0,66	26,0	$2{,}86\cdot10^{-3}$	-0,667	$1{,}5\cdot10^{11}$	1950

$n_d = \frac{1}{L^2}$ [14]. Результати розрахунків приведені в таблиці 2.

Відмітимо, що періоди кристалічних ґраток c-сапфіру та кремнію мають невідповідність з періодом ґратки оксиду цинку ~ 18 та ~ 41 %, відповідно [15]. Тому найкраща структура плівки ZnO була отримана на сапфіровій підкладці (найбільше значення ОКР та найменше значення густини дислокацій). Менш структурно досконалою є плівка ZnO, осаджена на аморфну скляну підкладку – найменше значення ОКР, та, відповідно, найбільше значення оціненої концентрації дислокацій. Як правило, на скляних підкладках спочатку осаджується аморфний шар оксиду цинку, і тільки при досягненні певної товщини починає рости полікристалічний текстурований шар [16], що загалом і призводить до меншої структурної досконалості плівки. Раніше ми повідомляли [11, 17], що застосування зупинок у магнетронному осадженні тонких плівок (< 1000 нм) дозволяє реалізувати гомоепітаксійний ріст, що призводить до зменшення напруг та концентрації дефектів в вирощених плівках. Збільшення кількості етапів росту до 5 дозволило отримати для плівок ZnO, вирощених як на кристалічних (c-Al_2O_3 та Si (100)) так і на аморфних підкладках (скло), другий порядок відбиття (рефлекс 004) в спектрах рентгенівської дифракції. Цей факт засвідчує покращення структурної досконалості останніх, порівняно з плівками ZnO, осадженими традиційним неперервним одностадійним магнетронним розпиленням.

В останньому стовбці таблиці 2 приведено товщини одержаних плівок. Як видно, нам вдалося виростити товсті досконалі плівки (> 1000 нм) при осадженні на різні підкладки. Розрахована швидкість росту плівок знаходиться в межах 20 - 40 нм/хв в залежності від технологічних параметрів осадження. Отже, запропонований нами спосіб конденсації плівок оксиду цинку із застосуванням технологічних перерв при осадженні, дозволяє запобігти досягненню високої температури поверхні росту та виростити високотекстуровані плівки ZnO заданої товщини.

На рис. 4 представлено зображення, одержане за допомогою скануючої електронної мікроскопії, профілю плівки ZnO, осадженої на Si підкладку методом пошарового осадження. Як видно з рисунку, плівці притаманний колончатий тип структури з укрупненням діаметрів кристалітів зі збільшенням товщини плівки. Важливо відмітити, що впровадження технологічних перерв при напиленні плівки не призвело до появи границь росту між шарами, що були осаджені в сусідніх стадіях. Оцінена товщина плівки з її профілю - 1 мкм близька

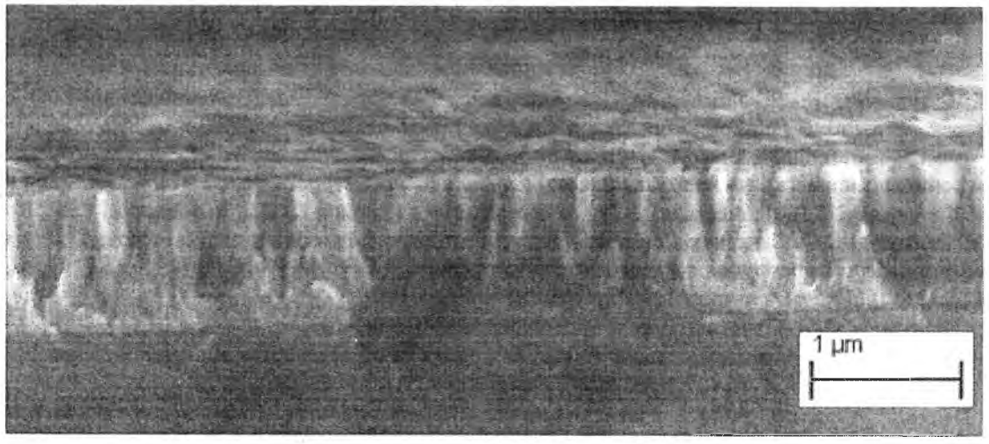


Рис. 4. Профіль плівки ZnO, осадженої на Si підкладку методом пошарового осадження.

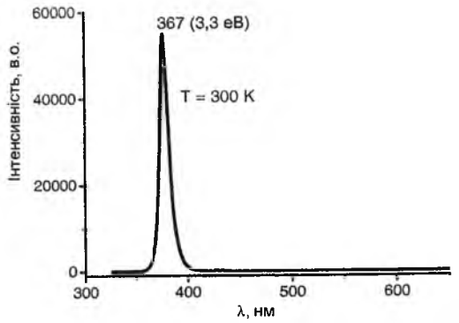


Рис. 5. Спектр фотолюмінесценції плівки ZnO.

до значення 1050 нм, що було розрахована з інтерферометричних вимірювань, і підтверджує правильність застосованого методу оцінки товщини інтерферометричним методом і для інших плівок.

Типовий спектр фотолюмінесценції (ФЛ) багатошарових товстих (~ 1,5 мкм) плівок оксиду цинку, осаджених методом магнетронного розпилення за п'ять етапів, представлено на рис. 5. В області коротких довжин хвиль $\lambda = 367$ нм спостерігається фотолюмінесценція вільних екситонів (3,3 еВ). Висока інтенсивність УФ ФЛ, симетрична форма піку та мала його напівширина свідчать про високу оптичну якість одержаних плівок.

Таким чином, плівки оксиду цинку, вирощені методом магнетронного розпилення з використанням методу пошарового осадження, демонструють інтенсивну УФ емісію, що свідчить про їх високу кристалічну та оптичну якість, яка необхідна для розробки світловипромінюючих гетероструктур на їх основі.

Висновки

Запропонований нами підхід періодичного застосування перерв при пошаровому вирощуванні плівок ZnO на різних типах підкладок в методі магнетронного осадження дозволяє підтримувати постійною їх швидкість росту та осадити плівки значної товщини (d = 1,5 – 2 мкм), що практично було недосяжним до цього часу. Наявність піків першого і другого порядку відбиття для всіх осаджених плівок ZnO дало змогу розділити вплив двох механізмів розширення рентгенівських ліній і визначити лінійні розміри областей когерентного розсіювання та значення мікродеформацій, використовуючи описану в роботі методику. Запропонований та застосований технологічний прийом дозволив одержати плівки оксиду цинку не тільки мікронних товщин, а і значно покращити їх кристалічну та оптичну досконалість шляхом реалізації гомоепітаксійного росту (ріст ZnO на ZnO).

Подяки.

Автори висловлюють щирі подяки академіку НАНУ В.Л. Найдеку та професору Б.А. Кірієвському (Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, м. Київ) за виготовлення литих цинкових мішеней.

Євтушенко А.І. – науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України;
Лазоренко В.Й – к.т.н., старший науковий співробітник ІПМ ім.. І.М. Францевича НАНУ,
Лашкарьов Г.В – професор, доктор фіз.-мат. наук, керівник відділу фізики та технології фотоелектронних та магнітоактивних матеріалів ІПМ ім.. І.М. Францевича НАНУ;
Карпина В.А. – науковий співробітник ІПМ ім.. І.М. Францевича НАНУ;
Батурин В.А. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник, завідувач лабораторії Інституту прикладної фізики НАН України;
Карпенко А.Ю. – молодший науковий співробітник Інституту прикладної фізики НАН України;
Удовенко Л.М. – молодший науковий співробітник ІПМ ім.. І.М. Францевича НАНУ.

[1] А.І. Євтушенко, Г. В. Лашкарьов, В.Й.Лазоренко, В.А.Карпина, В.Д. Храновський ZnO-детектори ультрафіолетового випромінювання. Огляд. // *Фізика і хімія твердого тіла,* **9** (6), сс. 869-882 (2008).
[2] І.І. Штеплюк, Г.В. Лашкарьов, В.Й. Лазоренко, А.І.Євтушенко Технологічні та матеріалознавчі аспекти створення світлодіодів на основі ZnO (Огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла,* **11**(2), сс. 277-287 (2010).
[3] А.І. Євтушенко, Г.В. Лашкарьов, В.Й. Лазоренко, В.А. Карпина, В.Д. Храновський, Л.А. Косяченко, В.М. Склярчук, О.Ф. Склярчук Детектор ультрафіолетового випромінювання на основі ZnO, легованого азотом // *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології,* **3**, сс.40-44 (2008).
[4] D.L. Smith. *Thin Film Deposition,* McGraw-Hill, New York (1997).
[5] M.V. Belous and C.M. Wayman // *Appl. Phys.,* **38**, pp. 5119-5124 (1967).
[6] G. Breitweiser, B.N. Varadarajan and J. Wafer Influence of film condition and source radiation on substrate Temperature // *Vac. Sci. Techn.*, **7**, pp. 274-277 (1970).
[7] D. Daineka, V. Suendo, P. Roca and I. Gabarrocas. Temperature dependence of the optical functions of amorphous silicon-based materials: application to in situ temperature measurements by spectroscopic ellipsometry// *Thin Solid Films,* **468**,1-2, pp. 298-302 (2004).

[8] L.R. Shaginyan, J-G. Han, N.V. Britun Effect of the Surface Temperature on Formation of Low-Temperature Phase in Magnetron-Sputtered Chromium Films// *Jpn. J. Appl. Phys.,* **44** (5A), pp.3200-3204 (2005).
[9] L.R. Shaginyan, V.R. Shaginyan and J-G. Han Heating of condensation surface during magnetron sputtering// *Eur. Phys. J. B,* **46,** pp. 335-342 (2005).
[10] L.R. Shaginyan, J-G. Han, V.R. Shaginyan, J. Musil Evolution of film temperature during magnetron sputtering// *Vac. Sci. Techn.* A, **24** (4), pp.1083-1090 (2006).
[11] A. Ievtushenko, V. Karpyna, G. Lashkarev, V. Lazorenko, V. Baturin, A.Karpenko, M. Lunika, A. Dan'ko Multilayered ZnO Films of Improved Quality Deposited by Magnetron Sputtering // *Acta Physica Polonica A,* **114** (5), pp.1131-1137 (2008).
[12] П.П. Кушта. *Рентгенографія металів.* Видавництво Львівського Університету, 385 с. (1959).
[13] Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, О.Г. Альвердова, Л.П. Шпаковская. *Кристаллография,* 608 с. (1977).
[14] W.D. Callister. *Materials Science and Engineering – An Introduction,* John Wiley and Sons, New York, (1997).
[15] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu et al., // A comprehensive review of ZnO materials and devices // *Appl. Phys.,* **98**, pp. 041301- 041404 (2005).
[16] Y. Yoshino, K. Inoue, M. Takeuchi, K. Ohwada. Effects of interface micro structure in crystallization of ZnO thin films prepared by radio frequency sputtering// *Vacuum,* **51** (4), pp. 601-607 (1998).
[17] A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, V.D. Khranovskyy, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, M.M. Lunika, K.A. Avramenko, V.V. Strelchuk, O.M. Kutsay High quality ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering using layer by layer growth method // *Thin Solid Films,* **518** (16), pp. 4529-4532 (2010).

A. Ievtushenko[1], V. Lazorenko[1], G. Lashkarev[1], V. Karpyna[1],
V. Baturin[2], A. Karpenko[2], L. Udovenko[1]

The Physical Principles for Growth of Thick High Quality Zno Films at Magnetron Sputtering

[1]*Institute for Problems of Material Science, NASU,3 Krzhizhanovskogo str., Kiev, 03680, Ukraine, e-mail: a.ievtushenko@ipms.kiev.ua*
[2]*Institute of Applied Physics, NASU, 58 Petropavlovskaya str., Sumy, 40030, Ukraine*

The new principle for growth of ZnO films with controlled thickness using the magnetron sputtering method is proposed. The structure and photoluminescence properties of films grown on sapphire, silicon and glass substrates are investigated. It is demonstrated that all films deposited by the proposed procedure on different types of substrates are high quality as well as high textured and demonstrate high intensity of UV luminescence.

Key words: ZnO thick films, magnetron sputtering, structure, photoluminescence.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 332-336

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 332-336

УДК 539.2:669.24

ISSN 1729-4428

В.В. Дудкіна, В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко

Вплив лазерного випромінювання на процес електроосадження плівок нікелю

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. ак. В. Лазаряна, Україна, 49010 Дніпропетровськ, вул. ак. В. Лазаряна, 2, e-mail: dudkina2@ukr.net

Встановлено вплив лазерного випромінювання на процес електроосадження плівок нікелю. Визначений вклад пондероматорної дії лазерного випромінювання в інтенсифікацію процесу електроосадження плівок нікелю.

Ключові слова: лазерне випромінювання, лазерно-стимульованне електроосадження, тепловий ефект, пондероматорна дія лазерного випромінювання.

Стаття поступила до редакції 17.11.2009; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Локальні нікелеві покриття використовують для надання твердості, зносостійкості і електричної провідності, під пайку низько- та високотемпературними припоями і аргонодугове зварювання; як підшар, який попереджує дифузію металів основи у фінішне покриття, для захисту від корозії [1].

Дослідження структури металів і сплавів, отриманих при лазерно-стимульованому електроосадженні, показало, що на формування структури суттєвий вплив здійснюють умови електролітичного осадження. Так застосування лазерного випромінювання у процесі електроосадження дозволило отримати більш рівноважну структуру: збільшити розмір блоків мозаїки, зменшити густину дислокацій [2 - 5], а також збільшити швидкість росту поверхневих зародків [6].

Метою даної роботи є встановлення факторів впливу лазерного випромінювання на процес електроосадження плівок нікелю.

I. Матеріали та методика

Експериментальну перевірку отриманих результатів проводили для процесу електроосадження плівок нікелю. Плівки осаджували із стандартного сірчанокислого електроліту нікелювання на постійному струмі при сумісному зовнішньому впливі випромінювання неперервного газорозрядного CO - лазера (λ = 10,6 мкм), потужністю 25 Вт. В'язкість водного розчину електроліту визначали за допомогою віскозиметру капілярного скляного типу ВПЖ-2 з діаметром внутрішнього капіляру 0,73 мм.

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 приведені вольт-амперні залежності, з яких видно, що із збільшенням напруження між катодом та анодом крива I(U) електроосадження плівок нікелю при вимкненому джерелі лазерного випромінювання (крива 4) розташована нижче кривої I(U) лазерно-стимульованого режиму електро-осадження (крива 1).

Ефективність впливу лазерного випромінювання оцінювалася за допомогою коефіцієнту лазерного прискорення, який є мірою селективності процесу: $K_y = j / j_0$, де j_0 – густина постійного струму, j – густина струму лазерно-стимульованого режиму електроосадження. З рис. 2 видно, що криві K_y (U) мають яскраво виражений максимум. Максимальне прискорення процесу електроосадження нікелю K_y = 166 спостерігається при напруженні на катоді U = 76,13 мВ, що відповідає густині струму j = 77,16 А/м^2 (крива 1а).

З рис. 1 видно, при будь-якому вільно вибраному напруженні величина катодного струму при лазерному опроміненні перевищує таку без опромінення. Так, наприклад, при U = 100 мВ величина катодного струму електроосадження нікелю на постійному струмі складає 0,9 мА, а при опроміненні джерелом лазерного випромінення

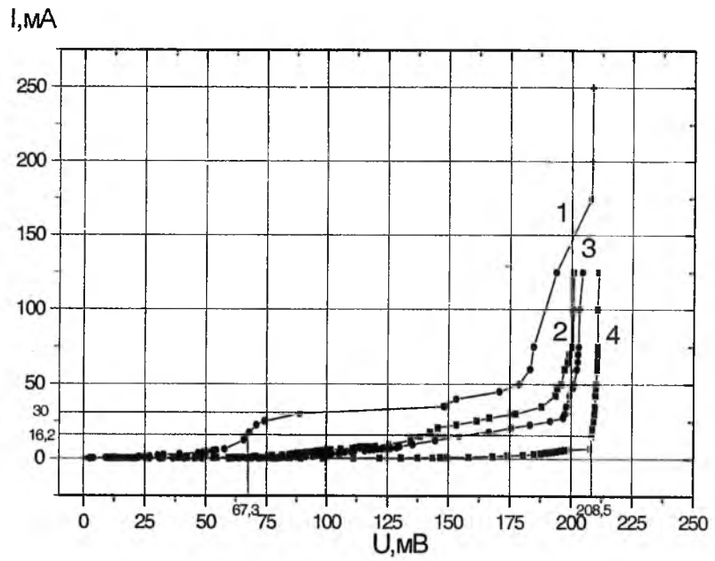


Рис. 1. Вольт-амперні залежності, отримані у сірчанокислому електроліті нікелювання: (1)- при лазерно-стимульованому режимі електроосадження (λ = 10,6 мкм, W = 318,5 кВт/м^2); (2) – на постійному.

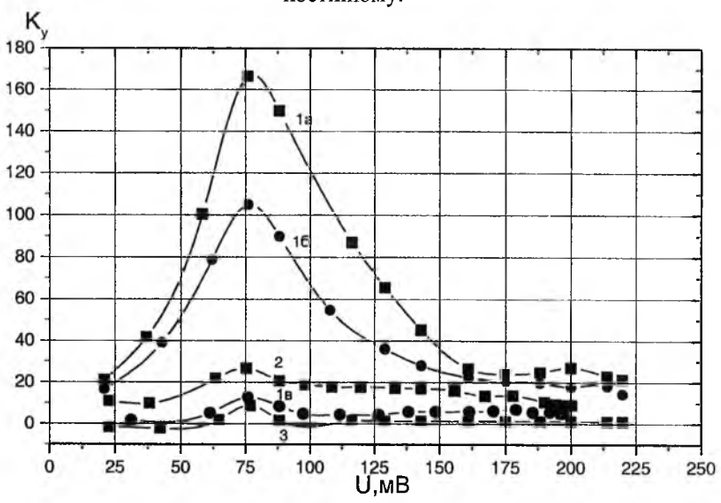


Рис. 2. Залежність коефіцієнту прискорення електроосадження плівок нікелю, розрахована за формулою $K_y = j/j_0$, від напруги, що подається на катод, де j – густина струму електроосадження: (1) – при лазерно-стимульованому режимі електроосадження (λ = 10,6 мкм, W = 318,5 кВт/м^2): а) S = 3,24 10^{-4} м^2, б) локальний катод, S = 0,785 10^{-4} м^2 (рис. 5а), в) локальний катод, S = 2,455 10^{-4} м^2 (рис. 5б); (2)- на постійному струмі при T = 351 K (S = 3,24 10^{-4} м^2); (3)- на постійному струмі при T = 328 K (S = 3,24 10^{-4} м^2), де S – доступна для осадження площа катоду.

(W = 318,5 кВт/м^2; λ = 10,6 мкм) величина катодного струму збільшується до 30 мА. Таким чином, лазерне опромінення сприяє інтенсифікації процесу електроосадження металевих покриттів.

Помітне візуальне електроосадження плівок нікелю починається при напруженні U > 113 мВ при вимкненому джерелі лазерного випромінення і при U > 30 мВ при лазерному опроміненні, що говорить про зменшення напруження електроосадження металевих покриттів. Так з рис. 1 видно, що при будь-якому вільно вибраному значені струму, електроосадження нікелю на постійному струмі відбувається при напруженні більшому, аніж при лазерно-стимульованому режимі електроосадження. При електроосадженні нікелю на постійному струмі величина катодного струму дорівнює 16,2 мА, що відповідає густині струму 50 А/м^2, при U = 208,5 мВ, тоді як теж саме значення струму електроосадження при лазерному опроміненні досягається при U = 67,3 мВ. Таким чином, при лазерному опроміненні відбувається зменшення напруження електроосадження нікелю.

Одним із факторів, що обумовлює прискорення процесу електроосадження плівок нікелю при

опроміненні джерелом лазерного випромінення є температурний фактор.

Запропонована Френкелем формула [7] показує зв'язок динамічної в'язкості розчину (η) з температурою (Т):

$$\eta = const \cdot e^{\frac{\omega}{\kappa T}}, \quad (1)$$

де ω - енергія, яку необхідно надати молекулі рідини, щоб вона могла перескочити з одного положення рівноваги у сусіднє ($\omega = 2 \div 3 \cdot 10^{-20}$ Дж).

Відомо, що густина катодного струму при направленому русі вільних іонів у розчині електроліту залежить від рухливості іонів [7]:

$$j = \gamma E = nze\,(k_+ + k_-)\,E, \quad (2)$$

де γ - електропровідність розчину електроліту, n – концентрація іонів, z – валентність іонів, e – заряд електрона, k_+ - рухливість катіонів, k_- - рухливість аніонів, E – напруженість електричного поля.

Так як рухливість катіонів залежить від в'язкості розчину:

$$\kappa_+ = \frac{z_+ e}{6\pi\eta r_+}, \quad (3)$$

то збільшення температури водного розчину електроліту у прикатодній області (ЗТВ) призводить до підвищення рухливості носіїв заряду (іонів металу), а, відповідно, і до збільшення катодного струму.

Теоретично встановлена температурна залежність густини струму електроосадження вказує на можливість інтенсифікації процесу електроосадження металевих покриттів при лазерному опроміненні.

Результати дослідження кінематичної в'язкості від температури водного розчину електроліту представлена на рис. 3, з якого слідує, що зі збільшенням температури кінематична в'язкість водного розчину електроліту зменшується по експоненційній залежності. Кінематична в'язкість

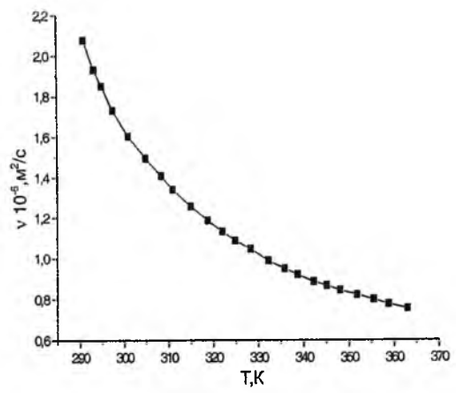


Рис. 3. Залежність кінематичної в'язкості від температури водного розчину електроліту нікелювання.

речовини (розчину електроліту) зв'язана із динамічною в'язкістю формулою:

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (4)$$

де η - динамічна в'язкість речовини ($Па \cdot с$), ρ - густина речовини (кг/м^3).

Згідно з формулами (1) - (4) і результатами дослідження кінематичної в'язкості від температури (рис. 3), зі збільшенням температури водного розчину електроліту густина катодного струму, а, відповідно, і швидкість електроосадження металевих покриттів збільшується. Встановлено, що при лазерно-стимульованому режимі електроосадження швидкість росту кристалів зростає від 10^{-3} мкм/с до $4 \cdot 10^{-3}$ мкм/с.

Більшість дослідників підтримують судження про те, що фототермічний ефект є домінуючим [8 - 11]. Для того, щоб встановити чи є температурний фактор основним, таким, що обумовлює прискорення процесу електроосадження плівок нікелю при опроміненні джерелом лазерного випромінення, були отримані вольт-амперні залежності у сірчанокислому електроліті нікелювання без лазерного опромінення (рис. 1, криві 2 і 3). При цьому температури водного розчину електроліту підтримувалися рівними $T_1 = 328$ К, $T_2 = 351$ К, де T_1 – температура водного розчину електроліту, що відповідає температурі неопромінюваної області розчину, T_2 - температура водного розчину електроліту, що відповідає температурі опромінюваної прикатодної області.

Згідно результатам приведеним на рис. 1 (криві 2 і 3), підвищення температури розчину не призводить до суттєвого збільшення катодного струму у порівнянні із лазерно-стимульованим режимом (крива 1). Таким чином, лазерне прискорення процесу електроосадження обумовлене не тільки тепловим ефектом.

З метою визначення вкладу температурного фактору у прискорення процесу електроосадження плівок нікелю були отримані вольт-амперні залежності (рис. 4, криві 1б і 3б). При цьому використовувалися катоди з обмеженою областю доступною для електроосадження (рис. 5).

Хоча при використані локального катоду (рис. 5а) величина виміряного струму лазерно-стимульованого електроосадження менша, що обумовлено зменшенням катодної поверхні доступної для електроосадження, але дані рис. 2 говорять про значне прискорення катодної реакції лазером (крива 1б, $K_y = 105$).

Виходячи з даних вольт-амперних характеристик (рис. 4, крива 1а, 1в і 2), вклад теплового ефекту у прискорення процесу електроосадження плівок нікелю складає 1-3% від коефіцієнту прискорення процесу електроосадження плівок обумовлене зовнішньою стимуляцією лазерним випроміненням.

При поглинанні іоном фотону, іону з гідратною оболонкою передається як енергія, так і імпульс фотона. При цьому іон отримує прирощення швидкості у напрямку падаючого випромінення. Тиск випромінення, що пов'язане з передачею імпульсу електромагнітного поля речовині

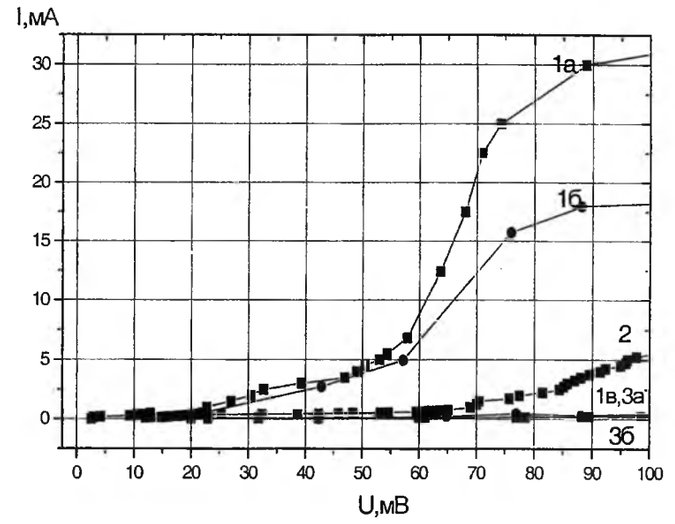


Рис. 4. Вольт-амперні залежності, отримані у сірчанокислому електроліті нікелювання: (1)- при лазерно-стимульованому режимі електроосадження (λ = 10,6 мкм, W = 318,5 кВт/м^2): а) S = 3,24 10^{-4} м^2, б) локальний катод, S = 0,785 10^{-4} м^2 (рис. 5а), в) локальний катод, S = 2,455 10^{-4} м^2 (рис. 5б); (2)- на постійному струмі при Т = 351 К (S = 3,24 10^{-4} м^2); (3)- на постійному струмі: а) S = 3,24 10^{-4} м^2, б) Т = 328 К, де S – доступна для осадження площа катода.

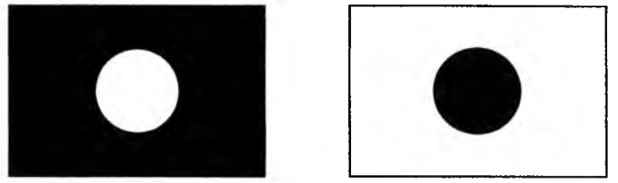


Рис. 5. Схематичне зображення локального катоду (темна – область катоду покрита хімічно стійким лаком, світла – область катоду доступна для осадження): а) S = 0,785 10^{-4} м^2; б) S = 2,455 10^{-4} м^2, де S - доступна для осадження площа катода.

називається пондероматорною дією випромінення [12, 13]. Унаслідок створюваного випроненням тиску, збільшується концентрація іонів у прикатодній області, що призводить до значного зменшення перенапруження кристалізації у порівнянні з режимом електроосадження на постійному струмі без лазерного стимулювання, навіть при підвищених температурах (див. рис. 1 і 4). Таким чином, зменшення перенапруження кристалізації при лазерному стимулюванні є причиною зменшення швидкості утворення поверхневих зародків і формування більш рівноважної структури: збільшення розмірів блоків мозаїки, зменшення густини дислокацій.

Висновки

1. Збільшення швидкості електроосадження плівок нікелю під дією лазерного випромінення обумовлене: а) тепловим ефектом; б) пондероматорною дією лазерного випромінення, яка є основним фактором, що впливає на прискорення процесу електроосадження плівок нікелю при лазерному опроміненні.

2. Визначений вклад пондероматорної дії лазерного випромінення в інтенсифікацію процесу електроосадження плівок нікелю, який складає 80-90% від коефіцієнту прискорення процесу електроосадження плівок обумовлене зовнішньою стимуляцією лазерним випроміненням.

[1] И.Д. Груев, И.И. Матвеев, Н.Г. Сергеева *Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры* // Радио и связь. М. 303 с. (1988).

[2] Спосіб локального лазерно-стимульованого електролітичного осадження плівок цинку Заблудовський В.О., Штапенко Е.П., Дудкіна В.В. *Патент України на корисну модель № 18614, C25D 5/00. Бюл.№11 від.15.11.2006.*

[3] Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский, В.В. Дудкина Лазерно-стимулированное электроосаждение никелевых пленок // *Металлофизика и новейшие технологи*, **29** (3), сс. 317-323 (2007).

[4] Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский, В.В. Дудкина Структура никелевых пленок, полученных при лазерно-стимулированном электроосаждении // *Металлофизика и новейшие технологи*, **29**(8), сс. 1113-1118 (2007).
[5] В.В. Дудкина, В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко Скорости образования и роста поверхностных зародышей при лазерно-стимулированной электрокристаллизации цинковых покрытий // *Вісник Дніпропетровського університету. Серія Фізика. Радіоелектроніка*, **14**(12/1), сс. 107-111 (2007).
[6] В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина Лазерно-стимулированное электроосаждение цинковых покрытий // *Ремонт. Восстановление. Модернизация*, (2), сс. 30-33 (2008).
[7] К. Феттер Электрохимическая кінетика. Химия. М. 856 с. (1967).
[8] Ю.В. Серянов, Л.В. Аравина Кинетика лазерного электроосаждения сплава олово-висмут на медные катоды прямоугольной, цилиндрической и шаровой формы // *Защита металлов*, **28** (3), сс. 462-466 (1992).
[9] Ю.В. Серянов, М.В. Нестеренко. Лазерно-стимулированное электроосаждение никеля на медь из сульфатного электролита // *Защита металлов*, (3), сс. 853-855 (1991).
[10] R.J. Gutfeld, M.H. Gelchinski, L.T. Romankiw and D.R. Vigliotti. Laser-enhanced jet plating: A method of high-speed maskless patterning // *Appl.Phys.Lett.*, **43**(9), pp. 876-878 (1983).
[11] M.C. Hsiao and C.C. Wan The Investigation of Laser-Enchanced Copper Plating on a Good Heat Conducting Copper Foil // *J.Electrochem. Soc.*, **138** (8), pp.2273-2278 (1991).
[12] А. Эшкин. Давление лазерного излучения // *Успехи физических наук*, **110**(1), сс. 101-116 (1973).
[13] А.П. Казанцев. Резонансное световое давление // *Успехи физических наук*, **124** (1), сс. 113-145 (1978).

V.V Dudkina, V.O. Zabludovskyi, E.P Shtapenko

Influence of Laser Radiation on the Process Electrodeposition of Nickel Films

Dnepropetrovsk National University of Railway Transport
Ukraine, 49010, Dnipropetrovsk, Str, 2, Ac. V. Lazaryan, e-mail: dudkina2@ukr.net

Laser radiation influence on nickel film electroplating is determined. The contribution of ponderomotive force of laser radiation to nickel electroplating enhancement is established.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 337-341

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 337-341

УДК 539.219.1;548.53

ISSN 1729-4428

М.І. Козак[1], І.П. Студеняк[1], В.Ю. Лоя[2], І.І. Макауз[1], П.П. Пуга[2], В.І. Феделеш[1], А.М. Соломон[2], В.М. Жихарєв[1], С.С. Крафчик[2], В.М. Красилинець[2]

Фотоіндуковане просвітлення аморфних плівок халькогенідного скла GeS_2

[1]*Ужгородський національний університет, Підгірна, 46, Ужгород 88000, Україна*
[2]*Інститут електронної фізики НАН України, Університетська, Ужгород 88000, Україна*

Підтверджено фотопросвітлення в плівках GeS_2 товщиною ~ 1 мкм напилених при 10^{-5} Тор на підкладки із кремнію та плавленого кварцу за допомогою еліпсометричних досліджень. Використовувався еліпсометр ЛЭФ-3М-1 обладнаний HeNe лазером (довжина хвилі 6328 Å), а засвічування проводилося джерелом квазімонохроматичного світла (2 mW/cm^2) з максимумом потужності на довжині хвилі 465 *nm*. Розрахунки проводилися для моделі анізотропного одновісного середовища і показали, що показники заломлення зменшуються на ~ 0.05.

Ключові слова: халькогенідне скло, GeS_2, тонкі плівки.

Стаття поступила до редакції 15.01.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Халькогенідне скло в більшості своїх складів прозоре в ближній ІЧ області, але сульфіди, наприклад, два класичні склади – червоне скло As_2S_3 та жовте скло GeS_2, частково ще прозорі у видимій області оптичного діапазону [1]. Цікавим є той факт, що в даних стеклах фотоіндуковані зміни оптичних параметрів мають протилежний характер – в As_2S_3 під дією світла з енергією кванта $h\nu \approx E_g^{opt}$ ширина псевдощілини зменшується, відбувається т.з. червонохвильовий зсув краю поглинання або фотоіндуковане потемніння, відповідно зростає показник заломлення, а в GeS_2 – навпаки, відбувається фотоіндуковане просвітлення із зменшенням показника заломлення [2]. В даній роботі показано, що в плівках GeS_2 під дією підзонного світла відбуваються зміни показника заломлення в сторону зменшення, зростання товщини і зменшення, відповідно, густини плівки. Якщо для плівок As_2S_3 показано, що під дією зонного та підзонного світла відбувається червонохвильовий зсув краю поглинання, що говорить про фотопотемніння, то для плівок GeS_2 аналогічного підтвердження, що відбувається зсув краю поглинання у фіолетову область спектру немає, на скільки відомо. Вивчаючи характер фотостимульованих змін у обох цих принципових складах халькогенідного скла, ми прийшли до певних висновків про можливі механізми фотоструктурних перетворень в цих випадках.

I. Експеримент і теорія

Плівки одержувались термічним напиленням у вакуумі з попередньо звареного скла. Наважка вихідних компонентів, високочистих германію та сірки у відповідній до складу GeS_2 пропорції, гомогенізувалась у вакуумі в кварцевих ампулах. Закалювання проводилося на повітря при 20 °C. Напилення плівок здійснювалося у вакуумі при залишковому тискові 10^{-5} Тор з відкритої комірки з швидкістю 1-3 нм/с.

Дослідження змін оптичних параметрів плівок проводились з використанням еліпсометра ЛЭФ-3М-1 на довжині хвилі HeNe лазера λ_0=6328 Å. Для цього проводилися попередні вимірювання без засвічування, далі не зміщуючи зразок на предметному столику, проводилося засвічування і після виключення джерела світла через певний час – повторне вимірювання. Для засвічування використовувалось джерело квазімонохроматичного синього світла (світлодіод) потужністю близько 2 мВт з максимумом на довжині хвилі 465 нм (2.67 еВ), що менше оптичної ширини забороненої зони GeS_2 – 3.06 еВ [3], однак на даній довжині хвилі поглинання становить вже 10^2 $см^{-1}$ [3].

Оскільки еліпсометричним методом визначається одночасно показник заломлення плівки і її товщина з достатньо високою точністю, то це дає змогу визначати також і її густину [4]. Для цього бралися для напилення підкладки великої площі – 29.0 $см^2$ –

високоякісні промислово поліровані пластини кремнію товщиною 0.2 мм. Пластина зважувалась до напилення і після напилення з нанесеною плівкою за допомогою аналітичних ваг ВЛР-200. Маса плівок визначалася з точністю $\pm 10^{-5}$ г.

Теоретична частина роботи полягає в розрахунках оптичних параметрів плівок на основі еліпсометричних вимірювань [5]. На рис. 1 показано

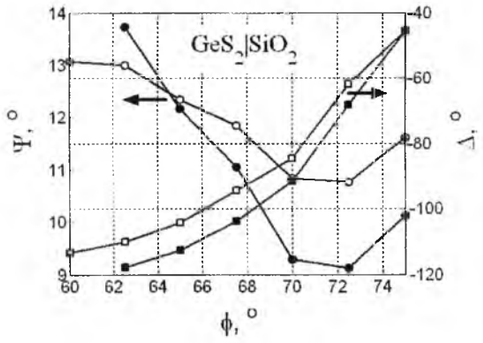


Рис. 1. Залежності еліпсометричних кутів Ψ і Δ від кута падіння променя φ до і після засвічування (світлий і темний маркер, відповідно) для плівки складу GeS_2 на пікладці з плавленого кварцу.

залежності еліпсометричних кутів Ψ і Δ від кута падіння лазерного пучка.

Суттєві зміни еліпсометричних параметрів відбуваються вже після 5-10 хв опромінення. Як видно з графіків, залежності до засвічування і після суттєво відрізняються, тому задача є добре обумовленою. Однак, як показали вимірювання, залежності Ψ(φ) та Δ(φ) суттєво різняться для двох зон (із чотирьох основних еліпсометричних зон [5]). Цей факт означає, що плівка є анізотропною ще до засвічування. Виходячи з цього, розрахунки проводилися на основі моделі анізотропної плівки. Звичайно, треба визнати, що анізотропія плівки має складний характер і до кінця не може бути описана макроскопічно діагональним діелектричним тензором. Однак, як показали розрахунки, модель анізотропної плівки, а саме наближення одновісного середовища з віссю напрямленою по нормалі до поверхні, дає значно краще узгодження пробних теоретичних і експериментально виміряних значень еліпсометричних кутів [6].

В загальному, однак, одержано хвильові рівняння для двовісного анізотропного середовища еквівалентного орторомбічному кристалу, тобто діелектричний тензор брався у виді:

$$\hat{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix},$$

далі розв'язувались рівняння Максвела з відповідними матеріальними співвідношеннями з одержанням системи скалярних дифрівнянь. Система декартових координат вибрана таким чином, що площина xz співпадає з площиною падіння, а вісь y перпендикулярна до неї.

Безпосередньо із рівнянь Максвела

$$rot\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \qquad rot\mathbf{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t},$$

та матеріальних рівнянь

$$\mathbf{D} = \hat{\varepsilon}\mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$$

при μ=1, середовище немагнітне, одержується система:

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} = ik_0\left(\frac{k_x^2}{k_0^2} - \varepsilon_{yy}\right)E_y, \qquad \frac{\partial E_y}{\partial z} = -ik_0 H_x,$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} = ik_0\left(1 - \frac{k_x^2}{k_0^2}\varepsilon_{zz}^{-1}\right)H_y,$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = ik_0\varepsilon_{xx}E_x,$$

де $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda_0$, k_x – проекція хвильових векторів відбитої і заломлених хвиль на вісь x. Залежність векторів поля в часі покладена за законом ~ $exp(i\omega t)$. З першої пари рівнянь одержимо хвильове рівняння для хвилі s-поляризації:

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (k_0^2\varepsilon_{yy} - k_x^2)E_y = 0,$$

а з другої пари – хвильове рівняння для хвилі p-поляризації:

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} + \varepsilon_{xx}(k_0^2 - \varepsilon_{zz}^{-1}k_x^2)E_x = 0.$$

Розв'язуючи хвильові рівняння для s- і p-поляризації [6], знаходимо коефіцієнти відбивання r_s та r_p, відповідно. Далі, використовуючи основне співвідношення еліпсометрії [5]

$$\frac{r_p}{r_s} = tg\Psi \cdot e^{i\Delta},$$

знаходимо параметри плівки чисельним методом за допомогою компютерної програми [6].

В площині плівки показник заломлення можна ототожнити зі звичайним показником заломлення:

$$n_o = \sqrt{\varepsilon_{xx}} = \sqrt{\varepsilon_{yy}},$$

а по нормалі до плівки – з незвичайним показником заломлення n_e. Останній часто ототожнюється з наступною величиною

$$n_{zz} = \sqrt{\varepsilon_{zz}},$$

яка не є незвичайним показником заломлення. Ним насправді є показник заломлення хвилі p-поляризації, незвичайної хвилі, котрий залежить від кута падіння і при граничному кутові при ковзному падінні і являється незвичайним показником заломлення n_e. Значення n_{zz} може суттєво відрізнятися від n_o, а n_e менше, тому може виникнути завищене значення рівня анізотропії. Однак розглядати цю величину варто, оскільки вона по суті показує зміни діелектричної проникноті по нормалі до площини плівки. В зв'язку з цим нижче наведено одержані на прикладі разрахунку показника заломлення всі три ці

Таблиця 1

Фотостимульовані зміни параметрів плівки $GeS_2|SiO_2$

зона	d, мкм	n_o	n_{zz}	n_e	ρ, г/см^3	наближення
1	1.192	2.100	–	–	2.34	ізотропної плівки
	1.238*	2.033*	–	–	2.26	
2	1.096	1.993	–	–	2.55	
1	1.196	2.094	2.098	2.095	2.34	анізотропної плівки
	1.216*	2.064*	2.038*	2.058*	2.30	
2	1.177	2.130	2.020	2.100	2.37	
*) після засвічування на протязі 1800 с						

величини.

II. Обговорення і результат

В табл. 1 наведено параметри плівки дисульфіду германію на підкладці з кварцевого скла до і після фотовпливу. Одержані дані добре узгоджуються з даними роботи [7], що є однією з небагаточисельних робіт стосовно фотоіндукованих змін в плівках дисульфіду германію. В [8] наводяться значення показника заломлення 2.110 до засвічування і 2.096 після засвічування для 1 мкм-плівки (анізотропія не враховувалась).

Можна сказати, що результат співпадає якісно і полягає в тому, що після опромінення показник заломлення знижується і товщина плівки зростає. Кількісне порівняння неможливе в зв'язку з тим, що використовувались різні джерела світла для опромінення.

На нашу думку, важливим результатом, що підтверджує правильність підходу досліджень даної роботи, є визначення густини плівки. Дійсно, усереднене значення густини плівки по табл.1 ρ = 2.36 г/см^3, а густина масивного GeS_2 – 2.78 г/см^3 [3]. Таким чином, густина плівки на 15 % менша за густину об'ємного скла, що узгоджується з добре відомим фактом наявності різниці в густині до 20 % [2].

Більш глибоким питанням дискусії є природа фотостимульованих змін в плівках GeS_2, а заодно й інших складах системи Ge–S. По-перше, важливо звернути увагу на самі проблеми склоутворення в системі Ge–S. Навіть в середині 60-х років ще дискутувалось, чи встановлений факт утворення скла в даній системі, а це десять років після того, як уже було відкрито Горюновою й Коломійцем напівпровідникові властивості в халькогенідному склі [8]. Остаточно більшість дослідників, напевно, зійшлися на твердженні, що одержати скло GeS_2 можливо, але воно не є стійким і легко кристалізується [9]. Треба відмітити, що в системі Ge–S є тільки дві сполуки, кристалічні саме GeS_2 та GeS, в той час як найбільш стабільним склом є Ge_2S_3, а такого складу серед кристалічних аналогів не виявлено [9]. Якщо для порівняння розглянути систему As–S, то в ній на відміну від Ge–S існує дуже багато сполук – це мінерали аурипігмент As_2S_3, реальгар As_4S_4 та парареальгар As_2S_2, диморфіт As_4S_3, узоніт As_4S_5, алакраніт As_8S_9, а також синтетичний As_2S_5. Кожна з цих сполук має як правило по кілька модифікацій. Дуже цікавий факт у цьому відношенні був виявлений недавно – існує мінерал $As_4S_{4.35}$, що дає можливість допустити існування нестехіометричного ряду As_4S_{4+x} близького за складом до реальгару (див. посил. в [10]).

Вражаючим є те, що скло As_2S_3 легко синтезується із вихідних компонентів, залишається в аморфному стані на протязі десятків років, а кристал такого складу в лабораторних умовах, за нашими даними, синтезувати не вдалося. Отже, напрошується висновок про те, що скло As_2S_3 є не що інше як гіпердеформований кристал і має так звану паракристалічну структуру. Це вперше було допущено в роботах Вайполіна і Порай-Кошиця [11]. Можна підсумувати таким чином, що в системі As–S значно більше ступенів вільності в розплаві для утворення енергетично вигідних елементарних структур, а напроти в Ge–S цих ступенів вільності обмаль. В результаті, що добре відомо з рентгенографічних досліджень, маємо дві принципово різних структури скла – для As–S ланцюжково-шарувату структуру, а для Ge–S структуру близьку до моделі випадкової неперервної сітки утвореної пірамідами GeS_4, з'єднаними між собою або вершинами або ребрами. Як вказував Губанов [12], принципової різниці між моделями мікрокристалітів Лєбєдєва та випадкової сітки Захаріасена немає. Як бачимо, така принципова відмінність може виявитися між "моделлю Лєбєдєва-Захаріасена" та "моделлю Вайполіна-Порай-Кошиця".

Віднесемо тепер сказане до структури плівок. Хоча ототожнювати масивне скло з тонкоплівковим конденсатом ніяк не можна, певні розглянуті тенденції мали б проявлятися. Дійсно, як вказано в [8], масспектрометричний аналіз показує, що в випаровуваному As_2S_3 реєструються комплекси від одноатомних і аж до семиатомних, в той час як в GeS (вірогідно і в GeS_2) – лише одноатомні та двохатомні комплекси, причому з атомів різних сортів. В даній монографії також підкреслюється, що при випаровуванні GeS в залежності від температури можна одержати гетерогенні конденсати, що

Рис. 2. Зображення тонкої плівки $GeS_2|SiO_2$ в оптичному мікроскопі (збільшення ×200) після 10-денного зберігання при лабораторних умовах.

включають мікрокристаліти GeS_2, GeS і Ge (модель Лєбєдєва!). Що відбувається в плівках As_2S_3 і GeS_2 під дією світла? Можна допустити з високою вірогідністю, що в обох випадках відбувається кристалізація. Однак, постає питання, чи є в першому випадку фотопотемніння, а другому – фотопросвітлення. У випадку As_2S_3 фотопотемніння підтверджено прямими вимірами зсуву краю поглинання, у випадку GeS_2 аналогічного підтвердження немає, наскільки нам відомо. В плівках As_2S_3 зсув краю відбувається, що можна впевнено стверджувати, за рахунок дійсно фотоструктурних перетворень. Оскільки плівка мікрогетерогенна [8,13], то елементарні області складу As_4S_4 під дією світла в результаті фотохімічної реакції переходять в склад As_4S_5, так само як це відбувається в масивному кристалі [10]. Напроти, в кристалах GeS_2 та GeS фоточутливості не було зареєстровано, і фотоструктурні зміни в плівці мають лише характер перебудов в упакуванні структурних одиниць. В елементарному об'ємі цей процес енергетично вигідний, однак макроскопічно елементарні об'єми не можуть упакуватися оптимально, і розміри порожнин збільшуються. Якщо розглянути процес *in situ*, то для плівок As_2S_3 спостерігається симбатне монотонне зростання звичайного та незвичайного показників заломлення [14]. Для плівок GeS_2 зміни немонотонні, кореляції між показниками заломлення не спостерігається. Це говорить про те, що анізотропія викликана двозаломленням форми і навіть змінює в процесі знак, однак в результаті в цілому плівка як діелектрична суміш щільної речовини та порожнин буде мати нижчу діелектричну проникність, а товщина плівки зросте. Таким чином, ми приходимо до висновку, що фотопросвітлення в плівках GeS_2 не є істинним, а виражається лише в збільшенні об'єму плівки, зменшенні густини та зменшенні значення показника заломлення.

На завершення проденструємо важлиивий факт, що мав би підсилити вище сказане. Як показує експеримент, плівки GeS_2 не є стійкі і на протязі кількох днів починають кристалізуватися. На протязі 10 днів плівка площею кілька $см^2$ кристалізується повністю. На рис. 2 показано вигляд тонких плівок після 10-денного зберігання.

Як видно з рисунка, плівка представляє собою лускоподібні утворення, що незаперечно говорить про кристалізацію.

Висновки

В результаті досліджень процесу фотостимульованих змін в тонких плівках GeS_2 було показано, що товщина плівок зростає, відповідно зменшується їх густина, а показник заломлення як звичайний, так і незвичайний спадає. Запропонований механізм фотоіндукованого просвітлення, що полягає в кристалізації в мікрооб'ємах неперервної сітки структурних одиниць і утворення мікрокристалітів, що щільно не упаковуються.

[1] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела.* Мир, Москва, 558 с. (1986).

[2] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках* / Под ред. Цэндина К.Д. Наука, С.-Петербург, 486 с. (1996).

[3] А.Н. Борец, В.В. Химинец, И.Д. Туряница, А.А. Кикинеши, Д.Г. Семак. *Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства и применение).* Вища школа, Львов, 188 с. (1987).

[4] І.П. Студеняк, І.І. Шпак , М.І. Козак, В.Ю. Лоя. Спосіб визначення густини некристалічних тонких плівок *// Деклараційний патент № 16412* (2006).

[5] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет.* Мир, Москва, 584 с. (1981).

[6] М.И. Козак, В.Н. Жихарев, И.П. Студеняк, И.Д. Сейковский. Эллипсометрическое определение оптических констант тонких пленок стеклообразного As_2S_3 в области слабого поглощения *// Опт. и спектр.*, **101** (4), сс. 604-606 (2006).

[7] R. Todorov, K. Petkov. Light induced changes in the optical properties of thin As-S-Ge(Bi,Tl) films *// J. Optoel. Advan. Mater.*, **3**(2), pp. 311-317 (2001).

[8] В.П. Захаров, В.С. Герасименко. *Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. Наукова думка,* Киев, 264 с. (1976).

[9] Г.З. Виноградова. *Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы.* Наука, Москва, 176 с. (1984).

[10] М.И. Козак, В.Ю. Лоя, Н.П. Голуб, М.Ю. Онисько. Механизм фотоиндуцированного наноразмерного расширения/сужения в тонких слоях стеклообразного As_2S_3 *// Теор. и экспер. химия.*, **45**(1), сс. 59-63 (2009).

[11] А.А. Вайполин, Е.А. Порай-Кошиц. О структуре стеклообразных халькогенидов мышьяка *// ФТТ*, **2**(7), сс. 1956-1665 (1960).

[12] А.И. Губанов. *Квантово-электронная теория аморфных полупроводников.* Изд. АН СССР, Москва-Ленинград, 250 с. (1963).

[13] М.И. Козак, В.Н. Жихарев, В.Ю. Лоя, И.П. Студеняк, И.И. Шпак, И.И. Турок. Эллипсометрическое исследование релаксационных изменений оптических констант и степени неоднородности тонких пленок стеклообразного As_2S_3 *// Письма в ЖТФ*, **32**(10), сс. 82-87 (2006).

[14] М.І. Козак. Еліпсорефрактометричний підхід дослідження фотоіндукованих ефектів в тонкошарових конденсатах халькогенідних склоподібних напівпровідників *// Наук. вісник Ужгород. унів. Сер. Фізика.*, **26**, сс.181-193 (2009).

M.I. Kozak[1], I.P. Studenyak[1], V.Yu. Loya[2], I.I. Makauz[1], P.P. Puga[2], V.I. Fedelesh[1], A.M. Solomon[2], V.M. Zhikharyev[1], S.S. Krafchik[2], V.M. Krasilinets[2]

Photoinduced Bleaching of GeS_2 Chalcogenide Glass Amorphous Films

[1]*Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine*
[2]*Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., Uzhhorod, Ukraine*

Here we confirm the photoinduced bleaching in ~ 1 μm GeS_2 films evaporated at 10^{-5} Torr onto substrates of silicon and fused quartz, based on ellipsometry studies. The measurements were performed using a LEF-3M-1 ellipsometer equipped with a HeNe laser (wavelength 6328 Å), the illumination was performed by a quasimonochromatic light source (2 mW/cm^2) with the maximum of intensity at the wavelength 465 nm. The calculations, performed in the model of an anisotropic uniaxial medium, have shown the refractive indiced to decrease by ~0.05.

Key words: chalcogenide glass, GeS_2, thin films.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 342-345

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 342-345

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Я.С. Яворський

Процеси взаємодії з киснем тонких плівок сполук IV-VI

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

Досліджено залежності термоелектричних параметрів тонких плівок сполук IV-VI від товщини для різних часів витримки на повітрі і відпалів у вакуумі.

Ключові слова: телурид свинцю, наноструктури, тонкі плівки, термоелектричні властивості.

Стаття поступила до редакції 11.08.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Телурид свинцю – ефективний термоелектричний матеріал для середньо температурної області [1]. Підвищений інтерес до халькогенідів свинцю був спричинений теоретичним передбаченням та експериментальним підтвердженням можливості значного підвищення термоелектричної добротності у надгратках [2]. У зв'язку з цим, мають певний науковий і практичний інтерес дослідження характеру зміни товщинних залежностей термоелектричних властивостей як тонких плівок, так і наноструктур на їх основі.

Встановлено, що їх властивості визначаються як технологічними факторами процесу вирощування, так і умовами їх наступної експлуатації [3].

У даній роботі досліджено особливості поведінки термоелектричних параметрів у наноструктурованих тонких плівках телуриду свинцю, осаджених на різні підкладки (сколи слюди, NaCl, пополіамідна стрічка) від товщини та часу їх витримки на повітрі.

I. Елементи теорії

У плівках халькогенідів свинцю при їх витримці на повітрі чи відпалі у вакуумі завдяки адсорбційним процесам на поверхні утворюється шар збагачений або збіднений на основні носії заряду. Для оцінки його впливу на електричні властивості плівок доцільно викристовувати двошарову модель Петріца [5]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) товщиною d_s із параметрами: концентрація носіїв струму c_s, їх зард q_s, рухливість μ_s, питома електропровідність σ_s, та коефіцієнт Холла R_s і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами: d_b, n_b, q_b, μ_b, σ_b, R_b які з'єднані паралельно (рис. 1). Товщина плівки $d = d_s + d_b$.

У цьому випадку згідно [5]:

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}; \qquad (1)$$

$$R = \frac{R_s\sigma_s^2 d_s + R_b\sigma_b^2 d_b}{(\sigma_s d_s + \sigma_b d_b)^2} d. \qquad (2)$$

Використовуючи співвідношення $\mu = \sigma R_н$, $n = \frac{1}{eR_н}$ вирази (1) і (2) можна переписати у вигляді:

$$\sigma d = \sigma_s d_s + \sigma_b d_b = e(c_s\mu_s d_s + c_b\mu_b d_b), \qquad (3)$$

$$R\sigma^2 d = R_s\sigma_s^2 d_s + R_b\sigma_b^2 d_b = q_s c_s \mu_s^2 d_s + q_b c_b \mu_b^2 d_b. \qquad (4)$$

Визначивши $c_s d_s$ з рівняння (3) і підставивши в рівняння (4) отримаємо [6]

$$R_L = \frac{q_s\mu_s\rho}{e} + \frac{c_b\mu_b d_b}{d}[q_b\mu_b - q_s\mu_s]\rho^2. \qquad (5)$$

За умови, що на поверхні утворюється область p- або n-типу залежність $R_H=f(\rho)$ згідно (5) наступний вигляд.

I. Об'ємний шар p-типу. Тоді $q_b = +e$, $\mu_b = \mu_p$, $c_b = p_b$. Якщо:

(1.1) поверхнева область p-типу:

$q_s = +e$, $\mu_s = \mu_p$,

$$R_н = \frac{e\mu_p\rho}{e} + \frac{p_b\mu_p d_b}{d}[e\mu_p - e\mu_p]\rho^2$$

$$R_н = \mu_p\rho. \qquad (6)$$

(1.2) поверхнева область n-типу:

$q_s = -e$, $\mu_s = \mu_n$,

$$R_н = -\frac{e\mu_n\rho}{e} + \frac{p_b\mu_p d_b}{d}[e\mu_p - (-e\mu_n)]\rho^2,$$

$$R_н = -\mu_n\rho + e\frac{p_b\mu_p d_b}{d}[\mu_p + \mu_n]\rho^2. \qquad (7)$$

II. Об'ємний шар n-типу. Тоді $q_b = -e$, $\mu_b = \mu_n$, $c_b = n_b$. Якщо:

(2.1) поверхнева область p-типу:

$q_s = e$, $p_s = p_p$, $\mu_s = \mu_p$. Тоді з (5)

$$R_н = \frac{e\mu_p\rho}{e} + \frac{n_b\mu_n d_b}{d}[-e\mu_n - e\mu_p]\rho^2$$

$$R_н = \mu_p\rho - e\frac{n_b\mu_n d_b}{d}[\mu_n + \mu_p]\rho^2 \qquad (8)$$

(2.2) поверхнева область n-типу:

$q_s = -e$, $\mu_s = \mu_n$.

З (5) отримаємо

$$R_н = -\frac{e\mu_n\rho}{e} + \frac{n_b\mu_n d_b}{d}[-e\mu_n + e\mu_n]\rho^2$$

$$R_н = -\mu_n\rho \qquad (9)$$

Теоретичні криві розраховані згідно рівнянь (6)-(9) зображений на рис. 2.

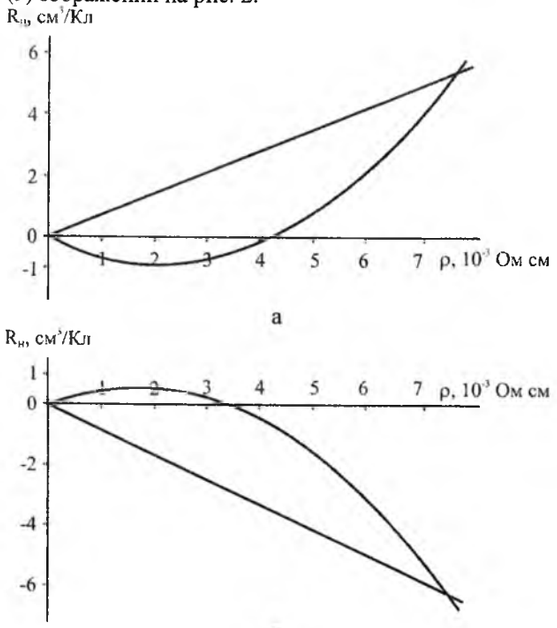


Рис. 1. Теоретичні залежності коефіцієнта Холла від питомого опору, розраховані за двошаровою моделлю Петріца: а – об'ємний шар p-типу, б – n-типу. Параметри які використовувалися при розрахунку μ_p = 700 см²/Вс, μ_n = 840 см²/Вс, p_b = 2,3 10^{18} см$^{-3}$, n_b.= 2 10^{18} см$^{-3}$, d_b = 0,5 мкм, d = 1 мкм.

II. Методика експерименту

Плівки PbTe і PbSe для дослідження отримували з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі на підкладки з поліамідної стрічки та сколи NaCl відповідно. Температура випарника під час осадження складала $T_В$=700 °C, а температура підкладок $T_П$=150 °C. Товщину плівок задавали часом осадження в діапазоні (10-90) хв та контролювали за допомогою мікроінтерферометра МИИ-4.

Крім того плівки PbTe отримані на сіжі сколи слюди підавали попередньому відпалу у вакуумі з наступною витримкою на повітрі (рис. 4) [7].

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омічних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ≈ 100 мкмА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 2 Тл.

Для кожного зразка проводились серія вимірювань через певний час до одного року.

Залежності питомого опору, коефіцієнта Холла і рухливості носіїв струму плівок PbTe різної товщини від часу витримки на повітрі зображено на рис. 2.

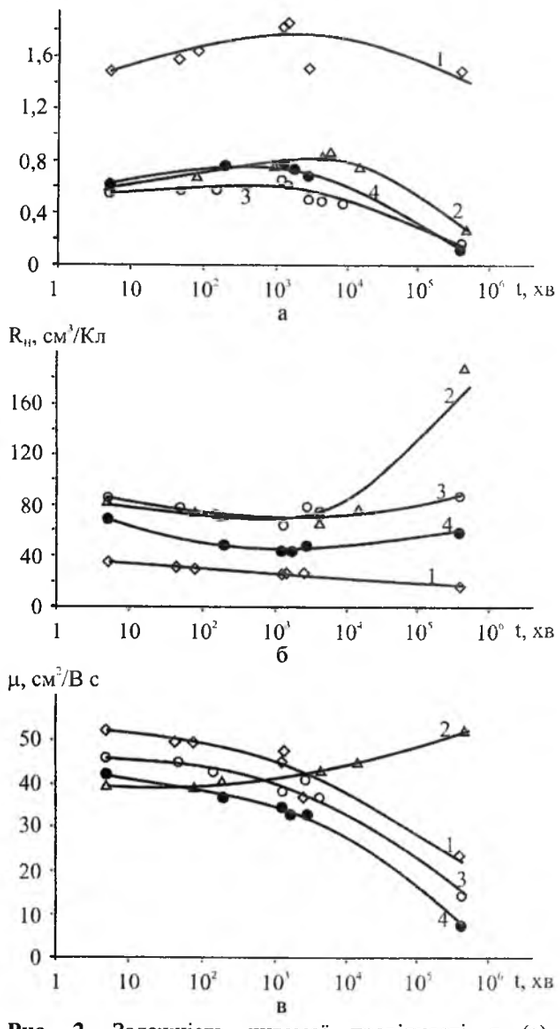


Рис. 2. Залежність питомої провідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б), рухливості носіїв струму μ (в) від часу витримки на повітрі для плівок PbTe різної товщини d, мкм: 1 – 0,08; 2 – 0,3; 3 – 0,54, 0,76.

Бачимо, що на початкових етапах окислення провідність (рис 2,а) та концентрація (рис 2,б) дешо зростає досягаючи максимуму приблизно через дві доби і вподальшому зменшується. Рухливість носіїв для більшості зразків монотонно зменшується (рис. 2,в).

III. Результати дослідження

При аналізі залежностей коефіцієнта Холла від питомого опору як отриманих в літературі [6,7] так і нами виявили лінійну ділянку на початкових етапах взаємодій з киснем (до двох діб витримки). Результати цих залежностей представлено на рис. 3-5. Прямі розраховані згідно моделі Петріца за формулою (6), що дало можливість оцінити величину поверхневої рухливості носіїв струму для плівок різної товщини (таблиця).

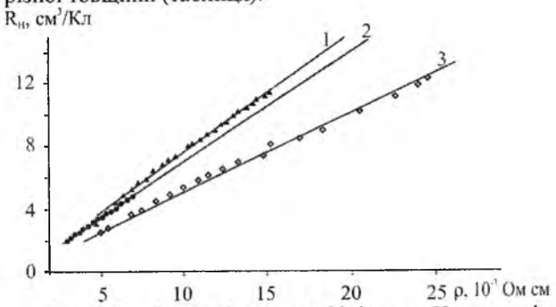


Рис. 3. Залежність коефіцієнта Холла від питомого опору для плівки PbSe товщиною d, нм: 115 (1), 150 (2) і 168 (3) отриманих на свіжих сколах кристалів NaCl [6]. Час витримки на повітрі ~2 доби.

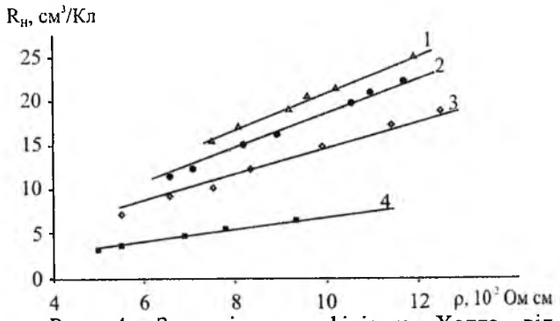


Рис. 4. Залежність коефіцієнта Холла від питомого опору для плівок PbTe товщиною 300 нм отриманих на свіжих сколах слюди [7]: 1 – свіжовирощені, 2,3,4 відпалені у вакуумі при температурі $T_п$=410 °C при різному часі відпалу.

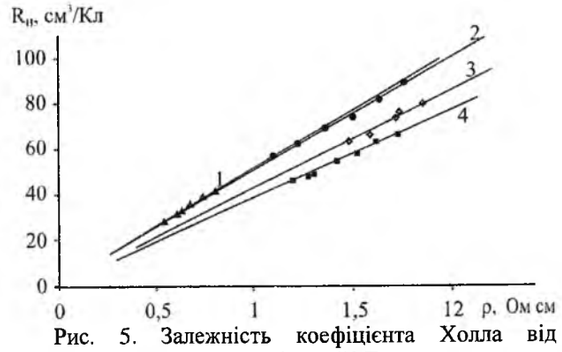


Рис. 5. Залежність коефіцієнта Холла від питомого опору для плівок PbTe отриманих на поліамідних підкладках. Товщина плівок d, мкм: 1 – 0,08, 2 – 0,3, 3 – 0,54, 4 – 0,76. Час витримки на повітрі ~2 доби.

Таблиця 1.

Величина поверхневої рухливості носіїв струму

Свіжовирощені плівки PbTe на поліамідних підкладках	
d, нм	**μ_s, см²/(В с)**
80	50,8
300	50,1
540	42,6
760	38,0
Свіжовирощені плівки PbSe на сколах кристалів NaCl [6]	
d, нм	**μ_s, см²/(В с)**
115	758,7
150	701,6
168	506,0
Свіжовирощені та відпалені у вакуумі при $T_П$ 410 °C плівки PbTe на сколах слюди [7]. (d= 300 нм)	
	μ_s, см²/(В с)
свіжовирощені	208,6
відпалені	68,5

Також варто відзначити добру кореляцію отриманих із розрахунків значень рухливості з експериментальними на початкових етапах витримки (таблиця).

При тривалій витримці плівок на повітрі залежність $R_H(\rho)$ набуває складного нелінійного характеру (рис. 6) і описується загальною формулою моделі Петріца (5). Це також вказує на відмінність механізмів процеїв окислення на ранній стадії та під час тривалої витримки на повітрі.

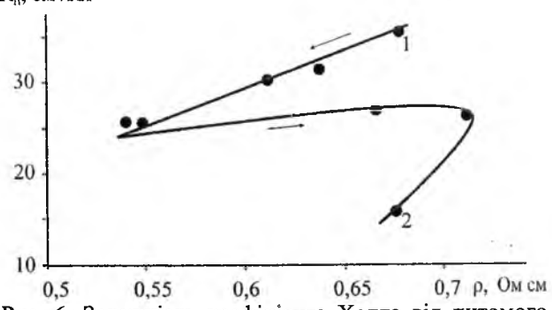


Рис. 6. Залежність коефіцієнта Холла від питомого опору для плівки PbTe товщиною 0,08 мкм отриманої на поліаміді. 1 – свіжо вирощена плівка, 2 – час витримки на повітрі ~1 рік.

Адсорбовані молекули кисню, що проникли на поверхню, разом із кристалічною граткою наноплівок утворюють єдину квантовомеханічну систему. При цьому можливими кристалохімічними механізмами взаємодії кисню із поверхнею наноплівок можуть бути як заміщення оксигеном сульфуру з утворенням вакансій плюмбуму:

$$\frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow V_{Pb}^{-} + O_{Se}^{o} + h^{+},$$

так і вкорінення оксигену у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів плюмбуму основної матриці

$$\frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow O_i^{-} + h^{+}.$$

Якщо на початкових етапах домінують процеси адсорбції кисню на поверхні, та його дифузія в глиб плівки, то в подальшому вони компенсується дифузією свинцю до поверхні.

Відпал плівок у вакуумі при температурі 410 °C приводить до значного зниження рухливості носіїв заряду (табл. 1)

Висновки

1. У рамках двошарової моделі Петріца зроблено аналіз залежності коефіцієнта Холла від питомого опору для різних комбінацій типів провідності обемного і при поверхневого шарів (p-p; n-p; p-n; n-n).

2. Досліджено вплив витримки на повітрі і відпалу у вакуумі плівок PbTe на товщинні залежності їх кінетичних параметрів.

3. На основі порівняння результатів експериментів і розрахунків зроблено припущення про механізми взаємодії кисню із поверхнею плівки.

Робота частково фінансується в межах проекту НАН України (державний реєстраційний номер 0110U006281) та держбюджетного наукового проекту МОН України(державний реєстраційний номер 0111U001766).

Кланічка Ю.В. – кандидат фізико-математичних наук, викладач;
Дзундза Б.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Яворський Я.С. – аспірант.

[1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запухляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ. 250 с (2000).

[2] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.I. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J-P. Fleurial, P. Gagna. New Directions tar Low-Dimensional Thermoelectric Materials // *Adv. Mater*, 19. pp. 1043-1053 (2007).

[3] А.Н. Ковалев, В.В. Остробородова, В.И. Парамонов, П.И. Фоломин Проявление неоднородностей в нелегированных халькогенидах свинца по гальваномагнитным свойствам // *Физика и техника полупроводников*, **23**(11), сс. 2039-2048, (1989).

[4] Ю.А. Бойков, В.А Кутасов. Изменения в концентрации и подвижности носителей заряда в пленках PbTe после завершения процеса конденсации // *Физика твердого тела*, **23**(8), сс. 2527-2529 (1981)

[5] R.L. Petritz. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface // *Phis. Rev.* (110), P. 1254 (1958).

[6] G. Mclane, J.N. Zemel Surface interaction of H and 0_2 on thin PbSe epitaxic films // *Thin Solid Films, 7*, pp. 229-246 (1971).

[7] Z R. F. Egerton, C. Juhasz The effect of oxygen on epitaxial PbTe, PbSe and PbS films // *Thin Solid Films*, 4, pp. 239-253 (1969).

Yu.V. Klanichka, B.S. Dzundza, L.Yo. Mezhylovska, Ya.S. Yavorsky

The Processes of Interaction with Oxygen Thin Films of Compounds IV-VI

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

The dependencies of thermoelectric parameters of compounds IV-VI thin films on the thickness for different times of exposure on air and annealing in a vacuum are research.

Keywords: lead telluride, nanostructures, thin films, thermoelectric properties.

УДК 539.213+539.25

ISSN 1729-4428

Б.П. Яцишин[1], С.П. Яцишин[2], Я.П. Скоробогатий[1]

Дослідження електропровідних характеристик закристалізованих плівок $REFe_2$

[1]Львівська комерційна академія, кафедра хімії та фізики, вул. Туган-Барановського, 10, 79008, Львів, E-mail: bogdan.yatsyshyn7@gmail.com
[2]Національний університет "Львівська політехніка", кафедра інформаційно-вимірювальної техніки, вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, E-mail: slav.yat@gmail.com

Досліджено зміни електропровідності закристалізованих плівок $REFe_2$ (RE: Ce, Y), які отримували методом термічного напилення. Встановлено характер та фактори, що приводять до змін у процесах перенесення носіїв заряду, та визначено складові і величини питомого електроопору конденсатів.

Стаття поступила до редакції 22.12.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Рідкісноземельні матеріали, отримані у вигляді тонкої плівки (переведені в тонкоплівковий стан), можуть виявляти специфічні властивості по електропровідності та термоелектричних характеристиках, що пов'язується із можливістю їх отримання в аморфній, кристалічній чи проміжковій квазікристалічній фазі, а також із впливом розмірних ефектів. Використання таких матеріалів у сенсорних пристроях обумовлюється структурними особливостями, високою чутливістю до елементів газового середовища та можливістю внесення змін до їх електронної структури при концентраційній або технологічній модифікації [1 - 3].

Метою цієї роботи було вивчення характеристик та параметрів процесів перенесення носіїв закристалізованих (отриманих кристалізацією з аморфної фази) конденсатів бінарних сплавів систем рідкісноземельний метал – перехідний метал (РЗМ-ПМ), осаджених на ситалові підкладки при різних термодинамічних умовах напилення та визначення складових питомого електроопору (параметрів перенесення).

I. Методика експерименту

Об'єктами досліджень були сплави складів бінарних сполук $REFe_2$. Сполуки $REFe_2$ характеризуються як кубічні структури C15 (просторова група *Fd3m*) (відомі як фази Лавеса). Параметри кристалічної решітки a = 7,303 Å для $CeFe_2$ та a = 7,359 Å для YFe_2 (структурний тип $MgCu_2$). Дані матеріали виявляють феромагнетизм (температура Кюрі T_C для YFe_2 визначалась різними авторами в діапазоні температур від 528 К до 550 К, для $CeFe_2$ – 235 К), величина магнітного моменту визначена в 1,45 μ_B/Fe для YFe_2 до 1,6 μ_B/Fe для $CeFe_2$, у них не виявлено надпровідність [4 - 5].

Для порівнювання електропровідних характеристик використали тонкі плівки сполуки YAl_2, яка характеризувалась подібною кристалічною будовою (структурний тип $MgCu_2$; просторова група *Fd3m*, параметри кристалічної решітки a = 7,855 Å). Ця сполука, на відміну від попередніх матеріалів не є магнетиком, іони РЗМ у ній перебувають в +3 валентному стані, надпровідність не виявлена до температур 0,34 К (для сполуки $LaAl_2$ виявлена надпровідність при 3,3 К) [6 - 9].

Для одержання сплавів використовували матеріали, чистота яких становила 0,999 мас. часток основного компонента. Наважки вихідних компонентів сплавляли методом електродугової плавки в атмосфері аргону за тиску 10^{-1} Па. Втрати компонентів під час плавки не перевищували 1 - 2 % маси вихідної шихти. Фазовий склад отриманих сплавів контролювали методом порошка за допомогою дифрактометра ДРОН-2,0 (CuK_α - випромінювання).

Плівки осаджували методом «вибуху» за вакууму 2 10^{-3} Па, швидкість конденсації становила від 4 до 30 нм/с (відповідала густині потоку пару 10^{14}-10^{20} $см^{-2}с^{-1}$). Товщину отриманих плівок контролювали під час конденсації за номіналом опору. Контрольні вимірювання товщини проводили на мікроскопі МИИ-4 після виймання зразків з вакуумної камери. Контроль температури підкладки здійснювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари та електронного вольтметра. Питомий електроопір (ρ) при низьких температурах визначали у гелієвому кріостаті.

II. Результати експерименту

Дослідженнями встановлено, що величина питомого електроопору тонкоплівкових зразків зразків $REFe_2$ на порядок менша масивних аналогів

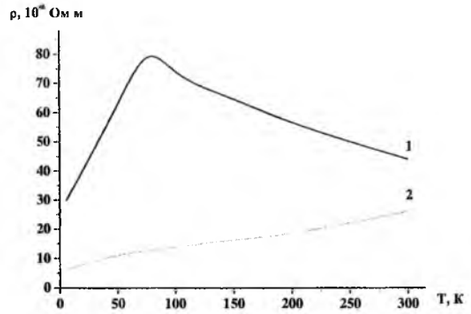


Рис. 1. Температурна залежність питомого електроопору закристалізованих тонких плівок $REFe_2$ (1 – Ce, 2 – Y), отриманих зі швидкостями росту v_p = 5 нм/с.

[7, 10, 11] (рис. 1).

Особливості електроперенесення в тонких закристалізованих плівках сполуки CeFe2 проявились у аномальному ході температурної залежності на двох ділянках: на низькотемпературній (до 80 К) – у більшій величині ТКО, що характерно для розсіювання електронів на спінових хвилях у даних феромагнітних системах, та високотемпературній ділянці – у від'ємному ТКО, що більш характерно для аморфних та закристалізованих матеріалів, які містять РЗМ [12]. Наявність незначного екстремуму на температурній залежності характерна не тільки для тонкоплівкових, але й для масивних матеріалів сполук $CeFe_2$ і пов'язуються із магнітним порядкуванням у матеріалі [11].

Оскільки величина загального питомого електроопору зразків ρthin film, згідно правилу Маттіссена, є сумарною по складових, які визначаються центрами розсіювання носіїв – залишкового ρo thin film, фононного ρph та магнітного ρmag:

$$\rho thin\ film = \rho o\ thin\ film + \rho ph + \rho mag$$

Електроопір зразків при низьких температурах (нижче температури Кюрі Tc) визначається з акустичної та магнітної складових, які обумовлені електрон-фононним та спін-електронним розсіюванням [13, 14]. Величину залишкового питомого електроопору можна визначити із лінійної ділянки залежності $\rho = f(T^2)$, зважаючи на незначне розсіювання носіїв на акустичних фононах при низьких температурах та на квадратичну температурну залежність $\rho mag = f(T^2)$. Величина ρ_o для тонких закристалізованих плівок значно відрізняється від аналогічного показника для масивного зразку, що пов'язується з додатковим впливом розсіювання на дефектах, що виникли при утворенні аморфного тонкоплівкового зразку та його

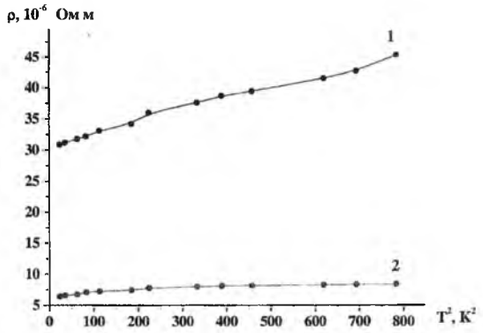


Рис. 2. Температурна залежність питомого електроопору $\rho = f(T^2)$ закристалізованих плівок $REFe_2$ (1 – Ce, 2 – Y). Значення питомого електроопору при низьких температурах відповідає $\rho_o + \rho_{o\ thin\ film}$.

кристалізації. Визначені по рис. 2 значення $\rho_{o\ thin\ film}$ для закристалізованих плівок $CeFe_2$ – $29 \cdot 10^{-6}$ Ом·м та для конденсатів YFe_2 – $5{,}5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м на порядок вищі аналогічних значень для масивних зразків – ρ_o = $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ Ом·м для CeFe2 та ρo = $5{,}7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м для YFe_2 [11]. Розходження у значеннях залишкових питомих електроопорів для тонкоплівкових закристалізованих та масивних зразків пов'язують, в основному, з проявом розмірних ефектів, вплив яких зростає при збільшенні невпорядкованості матеріалу.

Це дало змогу встановити величину складової питомого електроопору, що визначається розсіюванням носіїв на магнітних домішках матеріалу ρ_{mag}. Дана величина може бути встановлена з формули Маттіссена при прирівнюванні складової питомого електроопору по розсіюванню носіїв на акустичних фононах ρ_{ph} до величини питомого електроопору плівки немагнітної сполуки YAl_2, яка близька по структурі із сполуками $REFe_2$ [15 - 17] (рис. 3).

III. Обговорення результатів

Магнітна складова, при умові нехтування впливом кристалічного поля на 4f електрони РЗМ-іонів, визначається в парамагнітному діапазоні температур для ρ_{spd} відомою формулою Деккера [18]:

$$\rho_{spd} = \frac{3\pi m^* N}{2\hbar e^2 E_F} |G|^2 (g-1)^2 J(J+1)$$

де J – квантове число, що характеризує суму повного орбітального і повний спіновий момент іона; N –

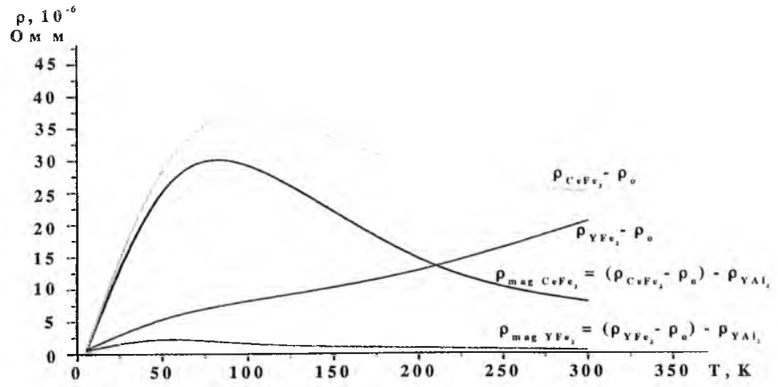


Рис. 3. Встановленя величини магнітної складової закристалізованих плівок $REFe_2$.

число магнітних моментів в одиниці об'єму матеріалу, які розсіюють носії; m* – ефективна маса електронів провідності; e – заряд електронів; EF – енергія Фермі; Γ – константа обмінної взаємодії між R-спінами та електронами; g – фактор Ланде.

Тобто ρ_{spd}, яка обумовлена спіновою невпорядкованістю, не залежить від температури і пропорційне фактору де Женнеса (g - 1) 2 J (J+1) та відповідно визначає магнітну складову ρmag. Тобто у температурному діапазоні T > Tc (для тонкоплівкових зразків температура Кюрі визначається умовами отримання, фазовим станом конденсату та зовнішніми чинниками і може змінюватись в широкому діапазоні [2, 19]) величина ρmag повинна бути незалежна від температури. У випадку плівки $CeFe_2$ ρmag залежна від температури, на відміну від конденсату YFe_2, де вклад магнітної складової в ρ(T) визначається лише магнітними моментами РЗМ. Крім цього, для плівки $CeFe_2$ величина ρmag не є пропорційна до фактору де Женнеса при відповідному відображенні в шкалі (g - 1) 2 J (J + 1). Більш прогнозовану по відношенню до теорії температурну залежність електроопору виявляють закристалізовані плівки YFe_2.

Висновки

Проходження процесів переносу носіїв у закристалізованих і нанокристалічних конденсатах із магнітних матеріалів є менш прогнозовані, порівняно з їхніми кристалічними аналогами. Неоднорідність структури плівок унеможливлює опис електропровідності відомими емпіричними формулами зі встановленими степеневими залежностями від температури. Особливості температурної залежності питомого електроопору плівок сполуки $CeFe_2$ пов'язується з сильною гібридизацією 4f-електронів Ce та 3d-електронів Fe, що приводить до спінових флуктуацій, які виявляють значний вплив на електричний питомий електроопір в діапазоні низьких температурах.

Яцишин Б.П. – д.т.н., професор кафедри хімії та фізики Львівської комерційної академії
Яцишин С.П. – д.т.н., професор кафедри інформаційно-вимірювальної техніки Національного університету "Львівська політехніка"
Скоробогатий Я.П. – к.х.н., професор, завідувач кафедри хімії та фізики Львівської комерційної академії.

[1] К. Тейлор. *Интерметаллические соединения редкоземельных металлов.* Мир, М.221 с. (1974).
[2] И.В. Золотухин. *Физические свойства аморфных металлических материалов.* Металлургия, М. 176 с. (1986).
[3] N. Domantsevich., O. Aksimentyeva, B. Yatsyshyn Gauges for Defenition of Oxygene Permeability of Protective Films for Surfaces of Microelectronic Devices // *Proc. of the International Conference "Modern problems of radio engineering, telecommunications and computer science*". Publishing House of Lviv Polytechnic, Lviv, p. 672. (2006).
[4] E. Burzo, A. Chelkowski, H. Kirchmayr. *Compounds between rare earth elements and 3d, 4d or 5d elements* (Numerical data and functional relationships in science and technology). N-Y, London, Barcelona, 547 p. (1990).
[5] E. Gratz, E. Bauer, S. Pöllinger et al. Thermopower of some iron-rareearth compounds from 2K – 1000 K // *Journal de Physique,* **49** (C 8), pp. 511 – 512. (1988).
[6] E. Gratz. The influence of magnetism on transport properties (electrical resistsvity, thermopower and thermal conductivity) in rare earth compounds // *Physisca Scripta,* 1, pp. 97 – 99 (1982).

[7] E. Gratz. Thermopower in magnetic and nonmagnetic rare earth intermetallic compounds // *Journal of magnetism and magnetic materials,* 24, pp. 1 – 6 (1981).
[8] E. Bauer, E. Gratz, H. Kirchmayr, N. Pillmayr Electrical resistivity, thermal conductivity and thermopower of nonmagnetic REAl2 compounds // *Journal of the Less-Common Metals,* 111, pp. 369-373 (1985).
[9] E. Bauer, E. Gratz, H. Kirchmayr. Transport properties in the pseudobinary (Gd, Y)Al2 series // *Z.Phys. B – Condensed Matter,* 68, pp. 63 – 71 (1987).
[10] Г.С. Байцар, О.Г Миколайчук., Б. П. Яцишин. Вплив технологічних факторів на електрофізичні властивості тонких плівок РЗМ-перехідний метал-напівпровідник // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2** (4), сс. 559-599.(2001).
[11] E. Gratz, E. Bauer, H. Nowotny, A. Burkov, M. Vedernikov. Temperature dependence of the electrical resistivity of REFe2 compounds // *Solid State Communication,* **69** (10), pp. 1007-1010 (1989).
[12] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Р.И. Андрусяк, Б.П. Яцишин Термическая стабильность и кристаллизация плёнок системы Sc-M-Ge (M-Fe, Co) // *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы,* **25** (12), сс. 2019-2022 (1989).
[13] С.В. Вонсовский. *Магнетизм.* Наука, М. 1032 с. (1971).
[14] Ж.Х. Мурлиева, Д.К. Палчаев, М.Э. Исхаков, Ф.А. Акаев Метод оценки гемпературной зависимости энергии s-d-обменного взаимодействия 3-d-ферромагнетиков // *Письма в ЖТФ,* **35** (2), сс. 55 – 60 (2009).
[15] D. Wohlleben, B. Wittershagen Resistivity anomalies due to valance fluctuation // *Adv. Physics,* **35** (3), pp. 403 – 443 (1985).
[16] K.L. Young, F. Norifumi, H. Kenji, I. Taichiro, N. Norihide. A candidate for interconnection material; Al-Y alloy thin films // *Materials Letters,* **10** (7-8), pp. 344 – 347 (1991).
[17] T. Jarlborg, A.J. Freeman, D.D. Koelling The electronic structure and properties of the C15 compounds CeAl2, LaAl2 and YAl2 // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* **60** (2), pp. 291 – 305 (1986).
[18] A.J. Dekker. Elektrical resistivity of metals and alloys containing localized magnetic moments // *Journal of applied physics,* **36** (3), pp. 906 – 912 (1965).
[19] А.С. Андреенко, С.А. Никитин. Магнитные свойства аморфных сплавов редкоземельных металлов с переходными 3d-металлами // *Успехи физических наук,* **167** (6), сс. 605-622 (1997).

B.P. Yatsyshyn[1], S.P. Yatsyshyn[2], Ya.P. Skorobogatyj[1]

Investigation of Electroconductivity Properties of Crystallized $REFe_2$ Thin Films

[1] *Lviv Comercial Academy, department of the chemistry and physics, 79008, Lviv, Ukraine, Tugan-Baranovscy str., 10, E-mail: bogdan.vatsyshyn7@gmail.com*
[2] *National University "Lviv Polytehnic", department of the information-measuring technics, 79013, Lviv, Ukraine, Bandera str., 12, E-mail: slav.yat@gmail.com*

The changes in electroconductivity of crystallized $REFe_2$ (RE: Ce, Y) thin films, received by methods thermal evaporation, are investigated. It is established the character and factors, which lead to changes in the charge transport processes and determining the values and contributions of resistivity.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 350-354

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 350-354

УДК 53.072.001.57; 537.222.2.

ISSN1729-4428

Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, Ю.В. Лисюк

Осциляції термоелектричних параметрів у квантових ямах станум телуриду

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

На базі теоретичної моделі квантової ями (КЯ) з безмежно високими стінками досліджено залежності термоелектричних параметрів від товщини шару станум телуриду у гетероструктурі n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe. Показано, що дана модель пояснює немонотонний хід коефіцієнту Зеєбека S при зміні ширини ями. На основі періоду осциляцій $\Delta d_{експ}$ здійснено наближення теоретичної d-залежності коефіцієнту S з експериментальною та визначено значення енергії Фермі у відповідній наноструктурі. Показано, що мінімальна ширина КЯ $d_{мін}$, при якій перший енергетичний рівень співпадає з енергією Фермі, рівна періоду осциляцій коефіцієнту Зеєбека у такій структурі.

Ключові слова: станум телурид, наноструктури, квантово-розмірні ефекти, термоелектрика

Стаття поступила до редакції 12.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

У процесі створення високоефективних термоелектричних матеріалів останнім часом має місце інтенсифікація науково-дослідних робіт в області низькорозмірних структур [1,2]. Зниження розмірності матеріалу створює умови для спостереження явища квантово-розмірного ефекту, який призводить до збільшення густини станів поблизу енергії Фермі. Це дозволяє зберегти достатньо високу електропровідність σ за порівняно низької енергії Фермі E_F, при якій мають місце високі значення коефіцієнту Зеєбека S. Відчутний вплив квантових ефектів на термоелектричні характеристики можливий лише за умови, що розмір структури в напрямку обмеження зіставний з довжиною хвилі де Бройля носіїв. Дана умова виконується для структур у формі квантових ям [3-10], квантових дротів [11] і квантових точок [12-15], у яких створено розмірне обмеження в одному, двох і трьох напрямках відповідно. При цьому електронна густина станів демонструє помітне відхилення від звичайного параболічного закону у масивних матеріалах.

Поведінка термоелектричних параметрів (електро- і теплопровідності k, коефіцієнту Зеєбека) у масивних матеріалах зазвичай описується в термінах електронних і фононних властивостей, які сильно змінюються при пониженні розміру зразка нище мікрометрового діапазону, де квантові ефекти стають більш очевидними. Просторове обмеження акустичних фононів і відповідна модифікація групових швидкостей призводить до росту фононної швидкості релаксації, результатом чого є спад граткової теплопровідності k_L [16]. Також сильно змінюється характер взаємодії між частинками. Теоретичні обрахунки, пов'язані з оцінкою вказаних ефектів на транспортні коефіцієнти зазвичай здійснюються в рамках розмірного квантового обмеження, яке базується на тому спрощенні, що електрони займають лише найнищі підзони. Врахування багатьох підзон у структурах типу ями при такому підході може призвести до немонотонної зміни різних кінетичних параметрів, таких як рухливість μ, коефіцієнти Зеєбека і Холла R_H [17].

Метою даної роботи була перевірка доцільності використання моделі безмежно глибокої прямокутної КЯ для гетероструктур n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe, вирощених на підкладках KCl і покритих захисним шаром EuS [10]. Ідея полягала у співставленні експериментальної і теоретичої залежностей одного з термоелектричних параметрів (коефіцієнта Зеєбека) від товщини шару p-SnTe.

I. Теоретична модель

Для квантової ями з високими стінками електрони омбеженні в напрямку oz, а в x- та y-напрямках їх рух вільний. Електронна хвильова функція і власні значення енергії за умови параболічності енергетичних зон визначаються виразами [18]:

$$\psi^r = (\frac{2}{\Omega})^{\frac{1}{2}} \exp(ik_x x + jk_y y)\sin(\frac{n\pi z}{d}) \quad (1)$$

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_z^* d^2} n^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}, \quad (2)$$

де $k^2 = k_x^2 + k_y^2$, m_z^* - ефективна маса електрона вздовж напрямку обмеження; $m_p^* = \sqrt{m_x^* m_y^*}$, m_x^*, m_y^* - ефективні маси електрона вздовж осей ox та oy, Ω – загальний об'єм шару, d – ширина ями, n – квантове число, яке набуває величин натуральних чисел.

Електронне обмеження за рахунок зниження розміру зразка приводить до збільшення ширини забороненої зони E_g, що в свою чергу впливає на транспортні властивості. За рахунок квантування зони провідності зі зміною енергії густина станів змінюється стрибкоподібно. У залежності від амплітуди ймовірності електрони можуть знаходитися на будь-якій з підзон (E_1, E_2, … E_n), з визначеною ймовірністю переходити з однієї зони на іншу найближу зону і займають рівні до енергії Фермі [17].

У випадку квантової ями термоелектричні транспортні коефіцієнти можна отримати з рівнянь Больцмана, які записуються в припущенні, що електронна функція розподілу в стаціонарному стані залишається сталою і може змінюватися лише за рахунок зовнішніх сил і полів. Тоді система електронів повертається до рівноважного стану за рахунок різних релаксаційних процесів з характеристичними часами релаксації. Для квазідвомірної системи можна записати [19]:

$$\sigma = \frac{e^2}{T}\Gamma^1, \quad (3)$$

$$S = \frac{E_F}{eT} + \frac{1}{eT}\frac{\Gamma^2}{\Gamma^1}, \quad (4)$$

$$k_e = \frac{1}{T}\Gamma^3 - \frac{1}{T}\sigma(\alpha T - \frac{E_F}{e})^2, \quad (5)$$

де σ – електропровідність, S – коефіцієнт Зеєбека, k_e – електронна складова теплопровідності, E_F – енергія Фермі.

Транспортний коефіцієнт Γ визначається напівкласичним підходом, згідно з яким частинки обмежені в одномірній комірці. При цьому температурний градієнт і електричне поле направлені вздовж осі ox. Тоді:

$$\Gamma^1 = -\zeta^{(0)}, \quad (6)$$

$$\Gamma^2 = \zeta^{(1)}, \quad (7)$$

$$\Gamma^3 = -\zeta^{(2)}, \quad (8)$$

де :

$$\zeta^{(s)} = \frac{2T}{\pi a}\sqrt{\frac{m_y^*}{m_x^*}}\frac{1}{\hbar^2}\sum_{n=1}^{E_n \le E_F}\int_0^\infty E^s \tau\varepsilon(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon})d\varepsilon. \quad (9)$$

Тут f – функція розподілу Фермі, $\varepsilon = E - E_n$, τ – час релаксації, який у випадку розсіювання на акустичних фононах має вигляд [20]:

$$\frac{1}{\tau_{ac}} = \frac{3\Xi^2 m^{*2}}{\rho\hbar^3 a}. \quad (10)$$

де Ξ – деформаційний потенціал, ρ – густина і m^* - ефективна маса матеріалу. Як видно з (10), час релаксації не залежить від енергії, тому його можна винести за межі інтегралу.

За цієї умови коефіцієнт Зеєбека S визначається як:

$$S = \frac{k_B}{e}[\frac{E_F}{k_B T} - \frac{A_1 + A_2}{A_3}], \quad (11)$$

де

$$A_1 = (\sum_{n=1}^{E_n \le E_F}\int_0^\infty x^2(-\frac{\partial f_n}{\partial x})dx), \quad (12)$$

$$A_2 = (\sum_{n=1}^{E_n \le E_F} E'\int_0^\infty x(-\frac{\partial f_n}{\partial x})dx), \quad (13)$$

$$A_3 = (\sum_{n=1}^{E_n \le E_F}\int_0^\infty x(-\frac{\partial f_n}{\partial x})dx). \quad (14)$$

Функція розподілу Фермі має відомий вигляд:

$$f_n = \frac{1}{e^{x-\eta_n}+1}, \quad (15)$$

де $x = \frac{\varepsilon}{k_B T}$ - понижена енергія носія, а $\eta_n = \xi - E_n'$.

Тут $\xi = \frac{E_F}{k_B T}$ і $E_n' = \frac{E_n}{k_B T}$.

II. Результати та їх обговорення

Описану вище теоретичну модель було застосовано до структур квантових ям SnTe при 300 K. Розрахунки проводились для різних ширин ями при заданих значеннях енергії Фермі, яка, як відомо, є функцією концентрації і температури.

Результатом побудови d-залежності коефіцієнта Зеєбека в рамках розмірного квантового обмеження, яке припускає, що всі електрони займають найнищу зону (n = 1), є функція типу параболи. Врахування більшої кількості зон, які займають електрони (n = 2, n = 4) призводить до появи розривів у залежності S(d) (рис. 1). Як видно з рис. 1, характер функції $S_{n=1}(d)$ при n = 1 до першого розриву (d = 6 нм) збігається з функцією $S_{n=2}(d)$. А $S_{n=2}(d) = S_{n=4}(d)$ до другого розриву, який має місце при d = 9 нм. Таким чином, збільшення кількості заселених електронами зон на одиницю призводить до появи одного розриву у функції S(d) з періодом 3 нм.

Відомо, що збільшення ширини ями на величину півхвилі Фермі призводить до появи нової заповненої підзони нище енергії Фермі. При ширині заповнення нової зони у густині станів спостерігається стрибок, що і призводить до осциляційної поведінки. Зазначимо, що в обраних нами межах зміни ширини ями (d = 3-14 нм) при розрахунку S(d) достатньо було врахування чотирьох зон заповнення (n = 4).

Виходячи з експериментальної залежності [10], яка демонструє немонотонний, осциляційний характер зміни коефіцієнту Зеєбека зі зміною товщини шару SnTe, можемо припустити, що врахування всіх зон нище енергії Фермі може

забезпечити певну узгодженість даної моделі КЯ з експериментом. Зміна значення рівня Фермі призводить до зміни в періоді осциляцій. Якщо визначати період осциляцій $\Delta d_{експ}$, виходячи з експериментальної залежності (рис. 2), то це призводить до фіксованого значення енергії Фермі, яке, разом із значенням ефективної маси, характеризує сполуку у формі квантової ями. d-залежність коефіцієнту Зеєбека на рис. 1 побудована з експериментально визначеним періодом осциляцій $\Delta d_{експ} \approx 3$ нм. Отримане при такому узгодженні значення енергії Фермі рівне $E_F = 0.347$ еВ.

Кількість квантованих рівнів, що лежать нище заданої енергії, визначається першою частиною (2):

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m_z^* d^2} n^2. \qquad (16)$$

Підставляючи у (16) значення енергії Фермі, можна знайти ширину d, при якій нище рівня Фермі лежить задана кількість рівнів n. Різниця між значеннями цієї ширини для двох найближчих рівнів визначатиме період осциляцій Δd, який буде рівний ширині $d_{мін}$, при якій дно найнищої підзони співпадає з енергією E_F. Таким чином з (16) випливає:

$$\Delta d = d_{мін} = \frac{\lambda_F}{2} = \frac{h}{\sqrt{8 m_z^* E_F}} \qquad (16)$$

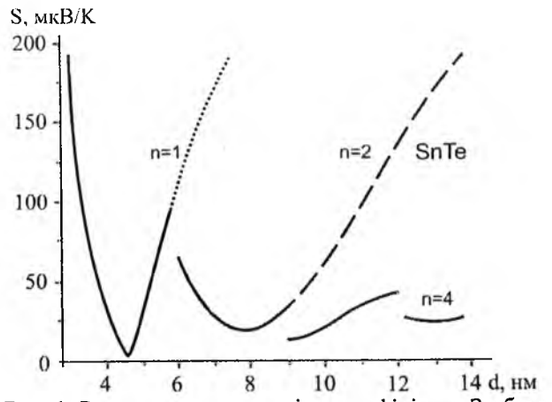


Рис. 1. Розрахункова залежність коефіцієнту Зеєбека від ширини КЯ SnTe з безмежно високими стінками при n=1, 2, 4; $E_F = 0.347$ еВ.

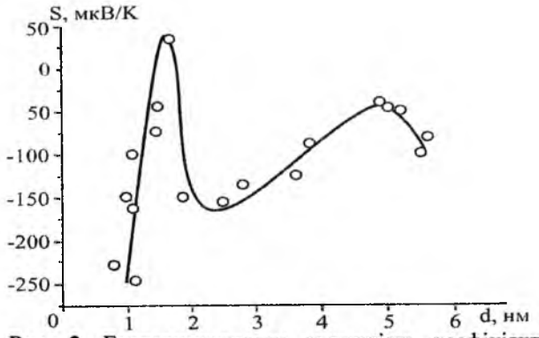


Рис. 2. Експериментальна залежність коефіцієнта Зеєбека S від товщини шару p-SnTe в гетероструктурі n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe при T = 300 K [10].

У розглянутому підході експериментальне значення періоду осциляцій є рівним мінімальній ширині КЯ $d_{мін}$, при якій квантово-розмірні ефекти є основним фактором, що обумовлюють немонотонний хід товщинних залежностей ТЕ-параметрів відповідних структур. Тож, досить велике значення осциляційної амплітуди на проміжку від 1 до 3 нм на рис. 2 може свідчити про наявність при таких товщинах інших процесів, які є пріоритетними у визначенні немонотонного ходу d-залежностей кінетичних параметрів. Так, зокрема, автори [21] немонотонний хід ТЕ-параметрів для наноструктур PbTe пояснюють конкуренцією між квантово-розмірними ефектами і перколяційними процесами, які визначають перехід від острівкової до суцільної структури. Це саме стосується сполук PbS і PbSe.

Відмітимо добре узгодження між величинами теоретичної і експериментальної осциляційної амплітуди d-залежності коефіцієнту Зеєбека. Так, з рис. 1 для КЯ SnTe максимальне значення осциляційної амплітуди в теоретичній моделі становить ~ 189 мкВ/К, тоді як експериментальне: ~ 122 мкВ/К в діапазоні 2,4 - 5 нм і ~ 206 мкВ/К в проміжку від 1,5 нм до 2.4 нм (рис. 2).

Як видно з рис. 2 експериментально отримана d-залежність коефіцієнту Зеєбека на відміну від теоретичної (рис. 1) набуває від'ємних значень. Це пов'язано з тим, що у гетероструктурі n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe бар'єрні шари PbTe володіють n-типом провідності. При цьому знак коефіцієнту Зеєбека визначається співвідношенням концентрації дірок у шарі SnTe та концентрації електронів у бар'єрних шарах. У зв'язку з тим, що товщина бар'єрних шарів не змінювалася ($d^1_{PbTe} \approx 40$ нм і $d^2_{PbTe} \approx 10$ нм) [10] незмінною залишалася і концентрація носіїв n-типу в них. Таким чином, наявність бар'єрних шарів n-типу в такій структурі не впливає на амплітуду осциляцій, на положення точок розриву та екстремуму і змінює лише абсолютне значення експериментально отриманої d-залежності коефіцієнту Зеєбека в порівнянні з теоретичною.

Зважаючи на те, що теоретичну залежність S(d) побудовано починаючи від вищезгаданої мінімальної ширини $d_{мін} = 3$ нм, порівняння з експериментом можливо провести лише в діапазоні 3 - 6 нм. В цьому діапазоні на рис. 1 можна знайти дві точки екстремуму: мінімум $d_{теор, мін1} = 4{,}8$ нм і максимум $d_{теор, макс1} = 6$ нм. На рис. 2 також можливо виділити дві точки екстремуму, які лежать найближче до відповідних точок на теоретичній кривій (рис. 1): $d_{експ, мін1} = 2{,}4$ нм, $d_{експ, макс1} = 4{,}9$ нм. Тоді значення ширини КЯ, яка відповідає мінімуму з теоретичної залежності S(d), перевищує її експериментальне значення на величину $\Delta d_{мін1} = 2{,}4$ нм, а теоретичне значення ширини КЯ, що відповідає максимуму S(d) – на величину $\Delta d_{макс1} = 1{,}1$ нм. Припускаючи, що перколяційні процеси призводять до зміщення точок екстремуму експериментальної залежності S(d) в порівнянні з теоретичною, можна відмітити зниження їх впливу з ростом товщини шару SnTe. Дійсно, у вказаному діапазоні точка максимуму відповідає більшій товщині ніж точка мінімуму і зміщення експериментальної точки мінімуму відносно теоретичної є більшим за відповідне зміщення точки максимуму ($\Delta d_{мін1} > \Delta d_{макс1}$).

Зазначимо, що причиною вказаних зміщень між експериментальними і теоретичними точками екстремуму також може бути недосконаліть теоретичної моделі, зокрема, накладене на модель КЯ обмеження, яке припускає безмежність висоти потенціальних бар'єрів, неврахування непараболічності енергетичних зон, інших механізмів розсіювання і поверхневих ефектів. Врахування обмеженості висоти потенціальних бар'єрів, а також розрахунок інших двох ТЕ-коефіцієнтів (σ і k) для розрахунку d-залежності термоелектричної добротності структури КЯ SnTe буде здійснено у наших наступних роботах.

Висновки

1. Показано, що товщинна залежність коефіцієнту Зеєбека S, побудована на основі моделі квантової ями з безмежно високими стінками, для структури p-SnTe характеризується розривами з певним періодом.
2. На основі експериментально визначеного періоду осциляцій $\Delta d_{експ}$ товщинної залежності коефіцієнту Зеєбека визначено значення енергії Фермі у структурі КЯ n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe.
3. Показано, що значення періоду осциляцій $\Delta d_{експ}$ квантової ями рівне ширині КЯ $d_{мін}$, при якій дно найнищої підзони співпадає з енергією Фермі E_F. Ширині $d_{мін}$ надано змісту мінімальної ширини КЯ, починаючи з якої квантово-розмірні ефекти є основним фактором, що обумовлює немонотонний хід товщинних залежностей термоелектричних параметрів відповідних наноструктур.
4. Виявлено добре узгодження між величинами теоретичної і експериментальної осциляційної амплітуди у залежності S(d).
5. Зменшення величини розходження між експериментальними і теоретичними точками екстремуму з ростом ширини ями пояснено зниженням впливу явища перколяції при такому рості.

Робота виконана згідно наукових проектів НАН України (Державний реєстраційний номер 0110U006281) та ДФФД Державного агенства з питань науки, інновації та інформації України (Державний реєстраційний номер 0110U007674).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Юрчишин І.К. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла ПНУ.
Лисюк Ю.В. – аспірант.

[1] Davies J.H. The physics of low-dimensional semiconductors. An introduction. // *Cambridge university press*, 451 p. (1998).
[2] Dresselhaus M.S., Ghen G., Rang M.I., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J-P., Gogna P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials // *Adv. Mater.*, **19**, pp. 1043-1053 (2007).
[3] Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhaus M.S. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **53**, R10493 (1996).
[4] Casian A., Sur I., Scherrer H., Dashevsky Z. Thermoelectric properties of n-type PbTe/$Pb_{1-x}Eu_xTe$ quantum wells // *Phys. Rev. B.*, **61**(23), pp. 15965-15974 (2000).
[5] Harman T.C., Spears D.L. , Manfra M.J. High thermoelectric figures of merit in PbTe quantum wells // *J. Electron. Mater.*, **25**, pp. 1121-1127 (1996).
[6] Sur I., Casian A., and Baladin A. Electronic thermal conductivity and thermoelectric figure of merit of n-type PbTe/PbEuTe quantum wells // *Phys. Rev. B.*, **69**, 035306 (2004).
[7] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin Effect of thickness on the thermoelectric properties of PbS thin films // *Thin Solid Films* **423**, pp. 115-118 (2003).
[8] E.I. Rogacheva, T.V. Tavrina, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, K.A. Nasedkin, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin. Quantum size effects in PbSe quantum wells // *Appl. Phys. Lett.*, **80**(15), pp. 2690-2692 (2002).
[9] Rogacheva E.I, Nashchekina O.N, Grigorov S.N., Dresselhaus M.S., Cronin S.B., Oscillatory behaviour of the transport properties in PbTe quantum wells // *Institute of Physics Publishing. Nanotechnology,* **14**, pp. 53–59 (2003).
[10] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, A.V. Meriuts, S.G. Lyubchenko, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus Quantum-size effects in n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe heterostructures // *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 063103 (2005).
[11] Lin Yu-Ming, Dresselhaus M.S. Thermoelectric properties of superlattice nanowires // *Physical Review B*, **68**, 075304 (2003).
[12] Springholz G., Holy V., Pinczolits M., Bauer P., Bauer G. Self-Organized Growth of Three-Dimensional Quantum-Dot Crystals with fcc-Like Stacking and a Tunable Lattice Constant // *Science*, **282**. pp. 734-737 (1998).

[13] Springholz G., Pinczolits M., Mayer P., Holy V., Bauer G., Kang H., Salamanca-Riba L. Tuning of Vertical and Lateral Correlations in Self-Organized PbSe/$Pb_{1-x}Eu_xTe$ Quantum Dot Superlattices // *Phys. Rev. Lett.*, **84**, pp. 4669-4672 (2000).
[14] Harman T.C., Walsh M.P., LaForge B.E., Turner G.W. Nanostructured thermoelectric materials // *J. of Electronic Mater.*, **34**(5), L19L22 (2005).
[15] Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices // *Science*, **297**, p. 2229 (2002).
[16] Baladin A., Wang K.A. Effect of phonon confinement on the thermoelectric figure of merit of quantum wells // *J. Appl. Phys.*, **84**, p. 6149 (1998).
[17] Singh M.P., Bhandari C.M. Non-monotonic thermoelectric behavior of lead telluride in quantum-well-like structures // *Solid State Communicationg*, **133**, pp. 29-34 (2005).
[18] Bhandari C.M. in: D.M. Rowe (ed.) CRC Handbook of Thermoelectrics (chapters 4-6) // *CRC Press*, 701 p. (1995).
[19] Drabble J.R., Coldsmid H.J. Thermal Conduction in Semiconductors (chapter 4) // *London: Pergaman Press*, p. 105 (1961).
[20] Ridley B.K. Electrons and Phonons in Semiconductor Multilayers // *Cambridge University Press*, p. 294 (2009).
[21] Rogacheva E.I., Krivulkin I.M., Nashchekina O.N., Sipatov A.Yu, Volobuev V.A., Dresselhaus M.S. Percolation transition of thermoelectric properties in PbTe thin films // *Appl. Phys. Lett.* **78**(21), pp. 3238-3240 (2001).

D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, Yu. V. Lysyuk

Oscillations of Thermoelectric Parameters in Quantum Wells of Tin Telluride

Physical-chemical institute at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

In research, basing on theoretical model of quantum well (QW) with infinitely high walls, the dependences for thermoelectric parameters on thickness of tin telluride layer in n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe heterostructure. Shown that this model explains nonmonotonous dependence of Seebeck coefficient S the changing well width. Basing on the oscillations period Δd_{exp} the approximation of theoretical d-dependence of Seebeck coefficient S with experimental was carried out and determined the Fermi energy in the respective structure. Shown that minimal QW thickness d_{min}, when the first energy level is equal to Fermi energy E_F, coincides with oscillations period Δd_{exp} of Seebeck coefficient in such structure.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 355-358

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 355-358

УДК 621.315.539

ISSN 1729-4428

В.А. Сминтина[2], В.М. Скобеєва[1], М.В. Малушин[1]

Вплив границі розділу на оптичні та люмінесцентні властивості квантових точок сульфіду кадмію у полімері

[1]Науково-дослідний інститут фізики Одеського національного університету імені І.І. Мечникова
[2] Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
65082, Україна, Одеса, вул. Дворянська, 2, e-mail: v_skobeeva@ukr.net

Досліджено вплив опромінювання на люмінесценцію квантових точок (КТ) сульфіду кадмію, що синтезовані хімічним методом у желатиновому розчині. Встановлено, що при опроміненні світлом з енергією більш ніж ширина забороненої зони КТ CdS, спостерігається ефект фотоактивації довгохвильової смуги люмінесценції. Показано, що кінетика процесу збільшення інтенсивності світіння прискорюється при наявності у матриці молекул води.

Запропонований механізм фотоактивації, який пов'язаний з адсорбцією гідроксильних груп на поверхні сульфіду кадмію з утворенням пасивуючої неорганічної оболонки $Cd(OH)_2$. В результаті пассивації зменшується концентрація поверхневих станів і збільшується ефективність випромінювальної рекомбінації.

Ключові слова: квантові точки сульфіду кадмію, фотоактиваційна люмінесценція, поверхневі стани, пасивація, адсорбція.

Стаття поступила до редакції 09.11.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Однією з особливостей кристалів, що мають нанорозмірний діапазон і ізольовані в полімерній матриці, є суттєва хімічна активність їх поверхні. Цей факт може бути використаний, в прикладному плані, для створення різного типу сенсорів, каталізаторів хімічних реакцій і, в науковому аспекті, для вивчення фізики поверхневих станів на границі розділу двох фаз. Теоретичні уявлення про електронні процеси, що відбуваються на межі нанокристаличний об"єкт – оточуюче середовище ще не досить розроблені. Проте інтенсивно проводяться експериментальні дослідження наносистем, які мають міжфазні границі різної природи. Тут, особливого значення набувають питання про можливість керованої модифікації поверхні нанокристалів, що, в свою чергу, залежить від результатів досліджень впливу різних факторів на фундаментальні властивості (розмір, енергію оптичних переходів, квантовий вихід люмінесценції) нанокристалів.

До факторів, що впливають на адсорбційні процеси, які відбуваються на міжфазній границі при взаємодії оточуючого середовища (матриці) з поверхнею нанокристалу, відносяться хімічний склад речовини матриці, радіаційні та температурні обробки наноструктур, тощо. В даній роботі приведені результати досліджень щодо впливу опромінювання на люмінесценцію квантових точок сульфіду кадмію (КТ CdS), які диспергровані у полімерній матриці-желатині.

I. Синтез квантових точок сульфіду кадмію та методика експерименту

КТ CdS були синтезовані методом колоїдної хімії. У водний розчин желатини (5%), одночасно, с одинаковою швидкістю і однакової концентрації, вводились водні розчини солей кадмію - $Cd(NO_3)$ и сірки - Na_2S. Синтез сульфіду кадмію відбувався в результаті обмінної хімічної реакції проміж $Cd(NO_3)$ і Na_2S. Процес проводився при температурі 40°С. Середній радіус наночастинок був оцінений з спектрів оптичного поглинання і дорівнював 2 – 3 нм. Колоїдний розчин продуктів реакції був нанесений на скляні підкладки і полімерізувався при висушиванні на повітрі при температурі 35 °С. Виготовлені зразки уявляли собою плівки товщини 5-10 мкм з наночастинками сульфіду кадмію, що диспергировані у желатиновій матриці. Товщина плівки залежала від кількості нанесеного матеріалу і поверхневого натягу розчину.

Люмінесценцію нанокристалів збуджували He-Cd лазером неперервної дії з довжиною хвилі 441,6 нм і міцністю 25 мВт. Для реєстрації люмінесценції використовували фотоприймач ФЭУ-

106, який мав область спектральної чутливості 170 ÷ 830 нм з максімальною спектральною чутливістю на довжинах хвиль 400 – 440 нм.

Стаціонарні та кінетичні характеристики люмінесценції реєстрували як у повітрі, так і вакуумі. В останньому разі для видалення вологи зразки поміщали у вакуумну камеру під тиском 10^{-2} мм рт.ст.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Спектр люмінесценції КТ CdS, що були отримані за вищевказаною технологією складався з двох смуг світіння, максимуми яких були локалізовані при $\lambda_1 = 530 – 540$ нм і $\lambda_2 = 650 - 670$ нм. Дослідження люмінесценцентних властивостей синтезованих наночастинок представлені у роботах [1, 2]. Характерною властивістю люмінесценції був той факт, що її довгохвильова смуга була чутливою до дії вологості повітря, тобто інтенсивність смуги залежала від стану поверхні нанокристалу [3, 4]. Виходячи з цього слід було очікувати дію і інших зовнішніх факторів на властивості люмінесценції з $\lambda_{макс} = 650 - 670$ нм. Дійсно, при опромінюванні наноструктури (наночастинки CdS в желатині) світлом з довжиною хвилі 441,6 нм спостерігався ефект фотоактивації люмінесценції .

В спектрі люмінесценції КТ CdS, що показаний на рис. 1, інтенсивності обох смуг світіння до опромінювання (крива 1) майже однакові, а після опромінювання (крива 2) інтенсивність довгохвильовій смуги суттєво збільшилась. Кінетика наростання інтенсивності в максимумі довгохвильової смуги люмінесценції показана на рис. 2. Як видно, приблизно за дві години безперервного опромінення, інтенсивність люмінесценції зросла більш ніж у 100 разів і досягла максимального значення.

Зазначимо, що після наступного перебування зразка на повітрі на протязі 96 годин інтенсивність люмінесценції практично не змінилася (крива 3, рис. 1), з чого можна зробити висновок про необоротність даного процесу. Крім того, контур і положення максимуму смуги люмінесценції в наноструктурах після опромінення залишилися незмінними. Це свідчить про те, що в результаті опромінювання в сульфіді кадмію не утворюються нові центри світіння, а відбувається перерозподіл каналів рекомбінації між випромінювальними і безвипромінювальними. Очевидно, що за безвипромінювальну рекомбінацію відповідає рекомбінація нерівноважних носіїв заряду на поверхні наночастинок CdS. Як вже згадувалось, нами було виявлено, що молекули води впливають на стан поверхні сульфіду кадмію, тому цікавим було виявити, чи діє волога повітря на ефект фотоактивації люмінесценції. Для цього був проведений експеримент по опромінюванню наноструктур, що знаходилися у вакуумній камері, з

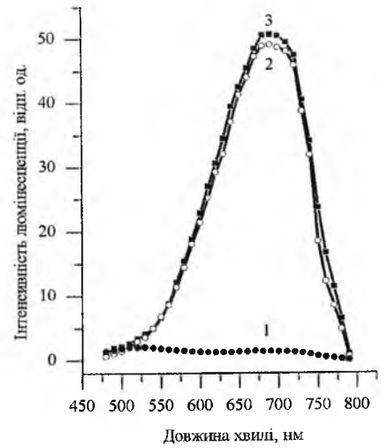


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції КТ CdS: до опромінення (1); після опромінення на протязі двох годин (2) і після подальшого зберігання на повітрі на протязі 96 годин (3).

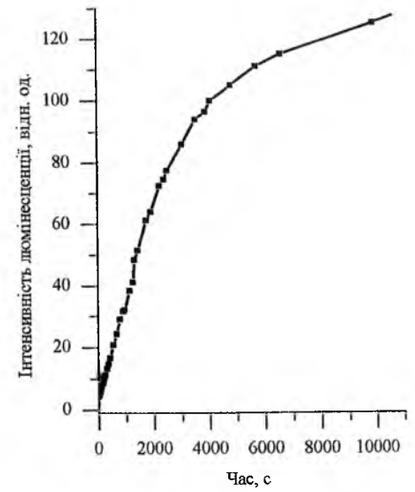


Рис. 2. Залежність інтенсивності люмінесценції КТ CdS від часу опромінення світлом з довжиною хвилі $\lambda = 441,6$ нм.

якої відкачали повітря. Кінетика даного процесу представлена на рис. 3. Характерно, що швидкості зростання інтенсивності люмінесценції свіжовирощених наноструктур, що знаходились, як у повітрі, так і в вакуумі, відповідно, криві 1 і 2 - однакові. У той же час люмінесценція зволоженої наноструктури набагато швидше досягає максимальної інтенсивності, ніж незволоженої (крива 3, рис. 3), тобто наявність молекул води у наноструктурі прискорює процес фотоактивації.

Результати експерименту показують, що в явищі – збільшенні інтенсивності люмінесценції наноструктур опромінення світлом – роль відіграють два чинники. До них відносяться - дія світлом і наявність в матриці молекул води.

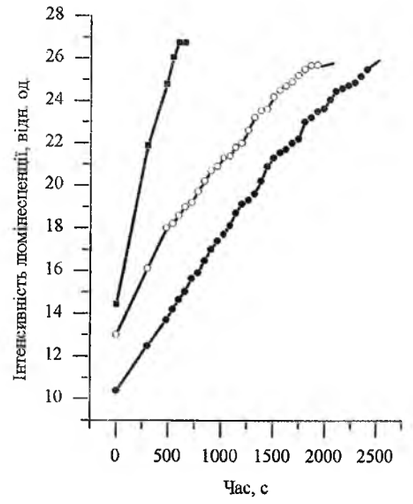


Рис. 3. Залежність інтенсивності люмінесценції від часу опромінення світлом з довжиною хвилі $\lambda = 441,6$ нм КТ CdS, що знаходились: на повітрі (1); у вакуумі (2); на повітрі, але були попередньо зволожені (3).

Механізм, об'єднуючий ці чинники, може бути наступним. Як відомо [5], желатин, володіє здатністю поглинати вологу. Молекули води, дисоціюючи на H^+ і OH^- іони, вбудовуються в структуру молекул желатин, утворюючи в ній водневі – H^+ і гідроксильні - OH^-- міжланцюгові зв'язки.

Поверхня напівпровідникових КТ є надзвичайно активною відносно адсорбції чужорідних молекул. Виходячи з цього, можна передбачити, що молекули води беруть участь в пасивації поверхні.

зовнішньої дії (наприклад, в нашому випадку - опроміненні) найменш міцні зв'язки в молекулі желатину можуть руйнуватися [5], чого, звільняються негативно заряджені гідроксильні групи.

З іншого боку, при опроміненні світлом з енергією, рівної або більшої ширини забороненої зони КТ CdS певного розміру, може відбуватися фотоіонізація КТ, в результаті якої збуджений електрон переходить в оточуюче середовище, а сам кристал виявляється позитивно зарядженим. Факт заряджання поверхні НК спостерігався авторами роботи [6] і результати їх досліджень показали, що в процесі опромінення світлом з області власного поглинання нанокристали сполук A_2B_6 (CdS, CdSe) набувають позитивного заряду. Заряджання поверхні КТ позитивним зарядом буде сприяти адсорбції OH^- груп. До того ж, оскільки поверхня КТ містить нескомпенсовану кількість атомів Cd і S, то найбільш вірогідним буде утворення зв'язків негативно заряджених груп OH^- з позитивно зарядженими іонами Cd^{+2} з подальшим утворенням з'єднання $Cd(OH)_2$. Дані про стійкість тих чи інших станів в системі кадмій – вода і можливості протікання відповідних реакцій, що наведені в [7], показують, що область стійкості стану системи залежить від значень електродного потенціалу кадмію і pH розчину у відповідних електронних процесах. Встановлено, що в інтервалах значень електродного потенціалу кадмію ($– 0,82 ÷ + 0,85$ В) і pH ($6,9 ÷ 13$) у розчині буде утворюватись $Cd(OH)_2$.

Стандартний електродний потенціал кадмію, згідно з даними [7] у електронному процесі, що описується рівнянням:

$$Cd + 2\,OH^- = Cd(OH)_2 + 2e^-$$

рівний 0,81 В, а pH розчину, за нашими вимірюваннями дорівнює 7,5. Це означає, що дійсно при синтезі НК сульфіду кадмію може проходити зазначена реакція з утворенням стійкого з'єднання $Cd(OH)_2$.

Гідроокис кадмію гратиме тепер роль оболонки для CdS ядра, внаслідок чого густина поверхневих станів, що беруть участь в безвипромінювальній рекомбінації зменшиться, а ефективність випромінювальної рекомбінації, відповідно, збільшиться, що і спостерігалося в нашому експерименті.

Висновки

Отримані експериментальні результати свідчать про взаємний зв'язок випромінювальних властивостей КТ CdS і фізико-хімічних властивостей оточуючого середовища. Показано, що адсорбція молекул води підсилює інтенсивність довгохвильовій люмінесценції. Вплив молекул води і опромінювання на інтенсивність люмінесценції CdS пояснюються протіканням наступних процесів: фотоіонізації сульфіду кадмію при опромінюванні світлом із області власного поглинання, що супроводжується позитивним зарядженням поверхні, адсорбції гідроксильних груп на поверхні CdS з утворенням пасивуючої неорганічної оболонки $Cd(OH)_2$, в результаті чого зменшується концентрація поверхневих дефектів і збільшується ефективність випромінювальної рекомбінації.

Скобеєва В.М – зав. лабораторією, к.ф-м.н., старший науковий співробітник;
Сминтина В.А. - доктор фіз.-мат. наук, професор, зав. кафедрою;
Малушин М.В. – к.ф-м.н., старший науковий співробітник.

[1] V.A.Smyntyna , V.M.Skobeeva , N.V.Malushin . The nature of emission centers in CdS nanocrystals // *Journal of Radiation Measurements*, **42,** pp. 693-696 (2007).

[2] В.М.Скобеева, В.А.Смынтына, О.И. Свиридова, Д.А. Струц, А.В.Тюрин . Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом в желатине // *ЖПС*, **75**(4), сс. 556-562 (2008).
[3] V.A.Smyntyna, V.M.Skobeeva, N.V.Malushin, A.D.Pomogailo. Influence of humidity on the luminescence properties of CdS nanocrystalls. // *Book of abstracts 2nd International Scientific and Technical Conference «Sensors electronics and microsystems technology»*. Ukraine, Odessa, June 26-30, pp.41-42 (2006).
[4] В.М. Скобєєва, В.А.Сминтина, А.В.Тюрин, М.В.Малушин. Вплив процесів синтезу в зовнішніх обробок на поглинання та люмінесценцію нанокристалів CdS. // *Матеріали XI Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наноситем»*. Україна, Івано-Франківськ, 7-12 травня. с.247-248 (2007).
[5] Т. Джеймс . *Теория фотографического процесса.* Химия, Л. 672 с. (1980).
[6] Oleksandr L. Stroyuk, Volodymer M. Dzhugan, Vitaliy V. Shvalugin, Stepan Yu. Kuchmiy. Size-Depedent Optikal Properties of Colloidal ZnO Nanopaticles Charged by Potoexitation // *J.Phys. Chem. C*, **114**, pp. 220-225 (2010).
[7] Д.П. Щербов, М.А. Матвеец. *Серия: «Аналитическая химия элементов». Аналитическая химия кадмия.* Наука, М. 24 с. (1973).

V.A. Smyntyna [2], V.M. Skobeeva[1], N.V. Malushin[1]

Influence of Interface on Optical and Luminescence Properties Cadmium Sulfide Quantum Dot in the Polimer

[1]Phisics Research Institute, I I. Mechnikov Odessa National University, 27 Pastera Str., 65026, Odessa, Ukraine;
[2] I.I. Mechnikov Odessa National University, 2 Dvorjanska Str.,
65026, Odessa, Ukraine. e-mail: v_skobeeva@ukr.net;

Influence of illumination QD CdS obtained by chemical method in water solution of gelatine investigated.

It was determine, that on the illumination with above band edge light QD CdS photo-activation effect of long-wave band observed.

It is shown, that kinetics of luminescence intensity growth in the presence of water molecules in matrix accelerates.

It is proposed the mechanism of photo -activation, which connected with adsorption hydroxyl groups on the surface CdS and produced passivating inorganic shell $Cd(OH)_2$ around QD CdS, which surface state passivate and in the result effectively of illumination recombination increases.

Key words: cadmium sulfide quantum dots, photo-activated luminescence, surface-state, passivation, adsorption.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 359-364

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 359-364

УДК 621.794'4:546.48'24

ISSN 1729-4428

А.М. Горинь, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, П.К. Стародуб,
Н.О. Мельниченко, Ю.К. Гореленко

Кристалічна, електронна структура та електрокінетичні властивості твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, E-mail: a_horyn@franko.lviv.ua

Досліджено кристалічну структуру, температурні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термо-ерс, відносно міді, для твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ (half-Heusler alloys) у температурному інтервалі 80-380 К. В рамках самоузгодженого методу Корринги-Кона-Ростокера у наближенні когерентного потенціалу (KKR – CPA – LDA) проведено розрахунок густини електронних станів. Результати розрахунку DOS добре узгоджуються з експериментальними результатами. Встановлено, що атоми Тулію відіграють роль дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів цирконію у сполуці ZrNiSn.

Ключові слова: напів-Гейслерові фази, напівпровідник, електропровідність, термо-ерс.

Стаття поступила до редакції 12.07.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

З огляду на зростаючий інтерес до напівпровідників структурного типу (СТ) MgAgAs (half-Heusler compound), як до нових перспективних термоелектричних матеріалів [1-4], запропонована робота є продовженням наших досліджень щодо вивчення впливу різного роду домішок на кристалічну структуру, електрофізичні та термоелектричні властивості сполуки ZrNiSn. Варто нагадати, що на сьогодні відомо більше сотні сполук СТ MgAgAs, властивості яких ще не вивчалися або вивчені не достатньо.

Підходи до опису традиційних напівпровідників і сильно легованих, до яких належать напівпровідники СТ MgAgAs, принципово відрізняються. У випадку сильно легованих напівпровідників електрон розглядається не у періодичному потенціалі кристалічної ґратки, а в хаотичному полі домішки [5]. Сильно легований напівпровідник являє собою невпорядковану систему, подібну до аморфних систем. Що стосується поняття «аморфний», то у випадку твердих розчинів заміщення на базі сполук СТ MgAgAs наявною є «ідеальна» кристалічна ґратка вихідної тернарної сполуки, а невпорядкованість обумовлена тим, що її вузли частково зайняті атомами легуючого компоненту з ймовірністю, що дорівнює концентрації компонента-замісника [6]. Тобто у таких твердих розчинах існує композиційний безпорядок (безпорядок заміщення). Вплив електростатичної взаємодії різного роду заряджених дефектів, розміщення яких має статистичний флуктуаційний характер, значно впливає на зонну структуру напівпровідника, призводить до флуктуації потенціального рельєфу і модуляції зон неперервних енергій. Теорія сильно легованого і повністю компенсованого напівпровідника [7] передбачає, що максимальна амплітуда флуктукацій (модуляції) зон неперервних енергій дорівнює половині ширини забороненої зони, а рівень Фермі (E_F), при цьому, розміщується посередині забороненої зони. Експериментальні результати, наведені у [8-11], на прикладі твердих розчинів заміщення СТ MgAgAs, підтверджують теоретичні висновки робіт [5,7] відносно енергетичних особливостей повністю компенсованих напівпровідників у моделі аморфного напівпровідника.

В попередніх роботах ми аналізували особливості впливу сильного легування інтерметалічних сполук СТ MgAgAs акцепторними, або донорними, домішками на їх кристалічну та електронну структури, а також на електрокінетичні та магнітні характеристики [8-11]. Ці дослідження дозволили визначити роль домішкових зон у провідності інтерметалічних напівпровідників і запропонувати моделі їх перебудови залежно від концентрації та типу домішок. Крім того вдалося сформулювати умови досягнення максимального значення коефіцієнта термоелектричної потужності [12], що є надзвичайно актуальним з практичного боку.

У роботі [11] наведено експериментальні результати дослідження впливу сильного легування акцепторною домішкою Er на електропровідність та

термо-ерс напівпровідника *n*-ZrNiSn. Тому цікавим є дослідження впливу на фізичні властивості легування напівпровідника ZrNiSn акцепторною домішкою, а саме, заміщення атомів Zr ($4d^25s^2$) на атоми Tm ($4f^{12}5d^16s^2$). Зважаючи на те, що в інтерметалічних сполуках рідкісноземельні елементи (R) виявляють головним чином валентний стан R^{+3}, таке заміщення ймовірно буде призводити до зміни знаку основних носіїв струму, а також до переходу провідності діелектрик-метал. Пропонована робота є логічним продовженням досліджень впливу сильного легування інтерметалічних напівпровідникових сполук СТ MgAgAs різного типу домішками з метою пошуку та оптимізації їх властивостей як термоелектричних матеріалів.

I. Методика експерименту

Зразки сплавів твердого розчину $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ (x = 0-0,1) виготовлено методом електродугового сплавлення вихідних компонентів в атмосфері очищеного аргону. Для приготування зразків використовували метали із вмістом основного компоненту (мас. %): Tm – 99,9, Zr – 99,96, Ni – 99,99, Sn – 99,999. Гомогенізуючий відпал провели у вакуумованих ампулах з кварцевого скла при 800°C впродовж 1000 год. з наступним гартуванням у холодній воді.

Рентгенофазовий та структурний аналізи сплавів виконано за дифрактограмами, одержаними на дифрактометрі Guinier-Huber (Cu $K\alpha$-випромінювання). Параметри ґратки обчислено за допомогою пакету програм WinPLOTR [13]. Питомий електроопір (ρ), коефіцієнт термо-ерс (α), щодо міді, поміряно в інтервалі температур 80 – 380 К. Методики вимірювань фізичних властивостей описано у роботі [14]. Розрахунок розподілу густини електронних станів проведено методом Корринги-Кона-Ростокера у наближенні когерентного потенціалу та локальної густини (KKR – CPA – LDA) [15].

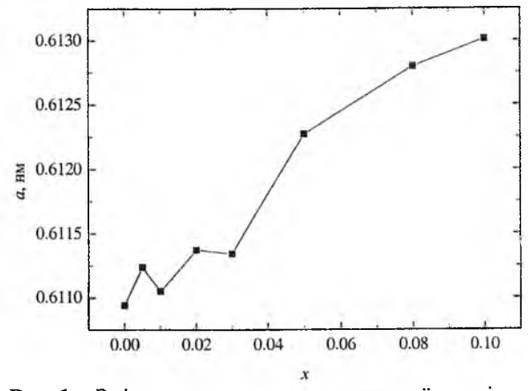


Рис. 1. Зміна параметра елементарної комірки твердого розчину $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Рентгенофазовий та структурний аналізи досліджених зразків твердого розчину $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ виявили, що вони є однофазними і кристалізуються у СТ MgAgAs. Параметри ґратки усіх зразків визначено за даними дифрактометрії методом порошку і наведено на рис. 1. Відсутність на всіх дифрактограмах $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ брегівських відбить, які можна було би ідентифікувати як неконтрольовані домішки, дозволяє стверджувати, що атоми Тулію найбільш ймовірно заміщають у кристалічній решітці атоми Zr. Як бачимо з рис. 1, параметр елементарної комірки твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ монотонно зростає при заміщенні атомів меншого розміру (r_{Zr} = 0,160 нм) на більші атоми (r_{Tm} = 0,175 нм). Однак, за малих концентрацій Tm (x = 0,01 та 0,03) наявним є незначне зменшення параметра комірки, як це мало місце у твердому розчині $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ [11] і яке може бути пов'язане із заповненням дефектів структури вихідної сполуки (ZrNiSn), де зайнятість кристалографічних позицій атомів Zr і Ni складає 90,0 % і 91,6 %, відповідно. Відхилення від правила

Таблиця

Електрофізичні та електронно-енергетичні характеристики сплавів твердого розчину $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$

Сплав	α, мкВ/К		ρ, мкОм·м		ε_1^ρ, меВ
	90 К	380 К	80 К	380 К	
ZrNiSn	-98,3	-305,8	128,5	64,6	28,9
$Zr_{0,995}Tm_{0,005}NiSn$	-80,5	-299,9	133,9	78,0	32,0
$Zr_{0,99}Tm_{0.01}NiSn$	-13,6	-249,4	2653,2	372,3	109,5
$Zr_{0,98}Tm_{0,02}NiSn$	41,6	-65,1	2072,0	492,6	75,8
$Zr_{0,97}Tm_{0,03}NiSn$	63,9	0,5	1963,8	466,2	45,2
$Zr_{0,95}Tm_{0,05}NiSn$	17,0	29,8	480,6	236,0	22,8
$Zr_{0,92}Tm_{0,08}NiSn$	12,0	46,2	85,5	65,9	9,3
$Zr_{0,90}Tm_{0.10}NiSn$	7,5	52,1	58,1	46,0	6,4

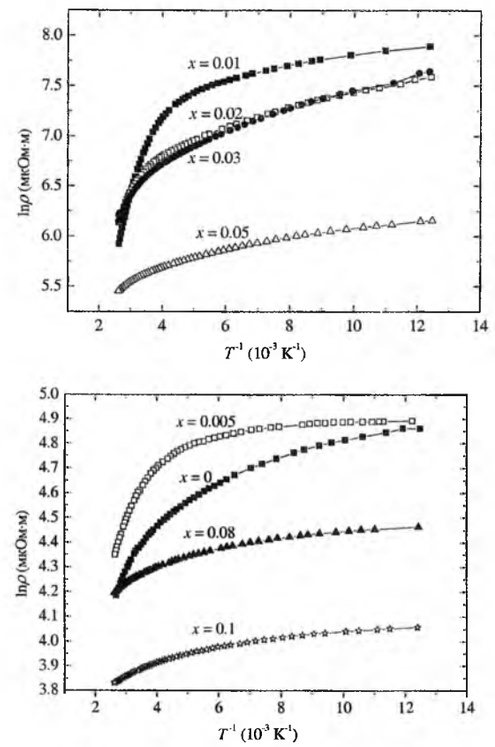


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору сплавів твердого розчину $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$.

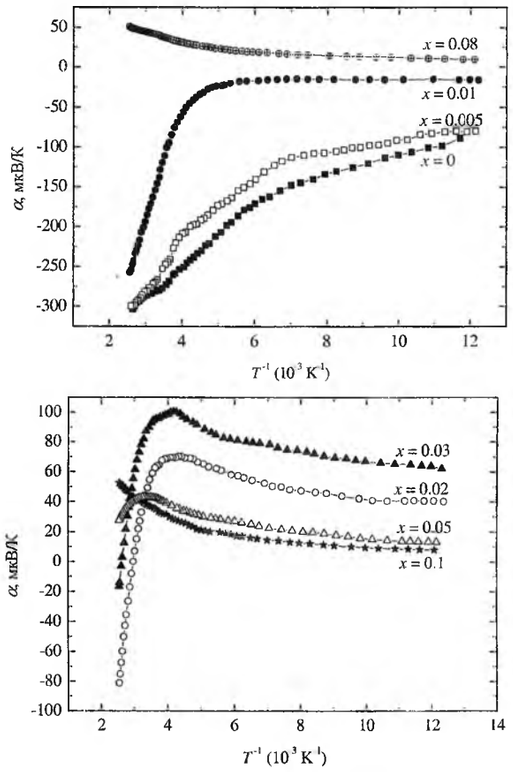


Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс твердого розчину $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$.

Вегарда спостерігається також у твердих розчинах $ZrNiSn_{1-x}In_x$ і $TiNiSn_{1-x}In_x$ [16,17], де при незначних концентраціях елемента-замісника спостерігається зменшення параметра ґратки, незважаючи на те, що атомний радіус In перевищує атомні радіуси всіх інших елементів, що складають тверді розчини. За цих же концентрацій In спостерігається покращення структурної досконалості зразків та екстремальна зміна фізичних властивостей [16,17].

Враховуючи той факт, що Тулій у сплавах твердого розчину $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ є акцептором відносно Цирконію, а заміщення найбільш ймовірно відбувається саме у кристалографічні позиції атомів Цирконію, то така заміна компонентів є рівнозначною введенню у сполуку ZrNiSn акцепторної домішки. При цьому концентрація домішок акцепторної природи змінюється пропорційно до концентрації Тулію у $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$.

Відомо, що інтерметалічні напівпровідники СТ MgAgAs (так звані напів-Гейслерові фази) TiNiSn, ZrNiSn і HfNiSn належать до сильно легованих компенсованих напівпровідників електронного типу провідності, незалежно від умов синтезу та режимів гомогенізації. Електронний тип провідності ZrNiSn визначається наявністю дефектів донорної природи, зумовлений (на наш погляд) технологією синтезу, яка полягає в електродуговому сплавленні вихідних компонентів і подальшим швидким неконтрольованим охолодженням сплавів, що ймовірно призводить до локальних розупорядкувань у кристалічній структурі злитка, але зі збереженням дальнього порядку і, можливо, наявністю домішок донорної природи у вихідних компонентах.

Отримання твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$, адекватне введенню у напівпровідник дефектів акцепторної природи до певних концентрацій Тулію, повинно збільшувати ступінь компенсації напівпровідника *n*-типу провідності (якщо вважати, що в усіх зразках концентрація неконтрольованих дефектів (домішок) однакова, оскільки умови синтезу і чистота вихідних компонентів однакова, а акцептори і донори іонізовані повністю). Наступне збільшення концентрації Tm призведе до повної компенсації напівпровідника ($N_A = N_D$), перекомпенсації матеріалу з *n*- на *p*-тип провідності, а потім – до зменшення ступеня компенсації уже напівпровідника *p*-типу провідності.

Температурні залежності питомого електроопору досліджених зразків $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ мають складний характер, однак на залежностях $\ln\rho(1/T)$ (рис. 2; x = 0-0,1) присутні високотемпературні активаційні ділянки, з яких розраховано енергії активації (ε^ρ_1) з рівня Фермі на рівень протікання (таблиця). Величина енергії активації ε^ρ_1 вказує на положення рівня Фермі відносно зон неперервних енергій.

Як видно з результатів експерименту (рис.2, таблиця), при концентраціях домішки Тулію

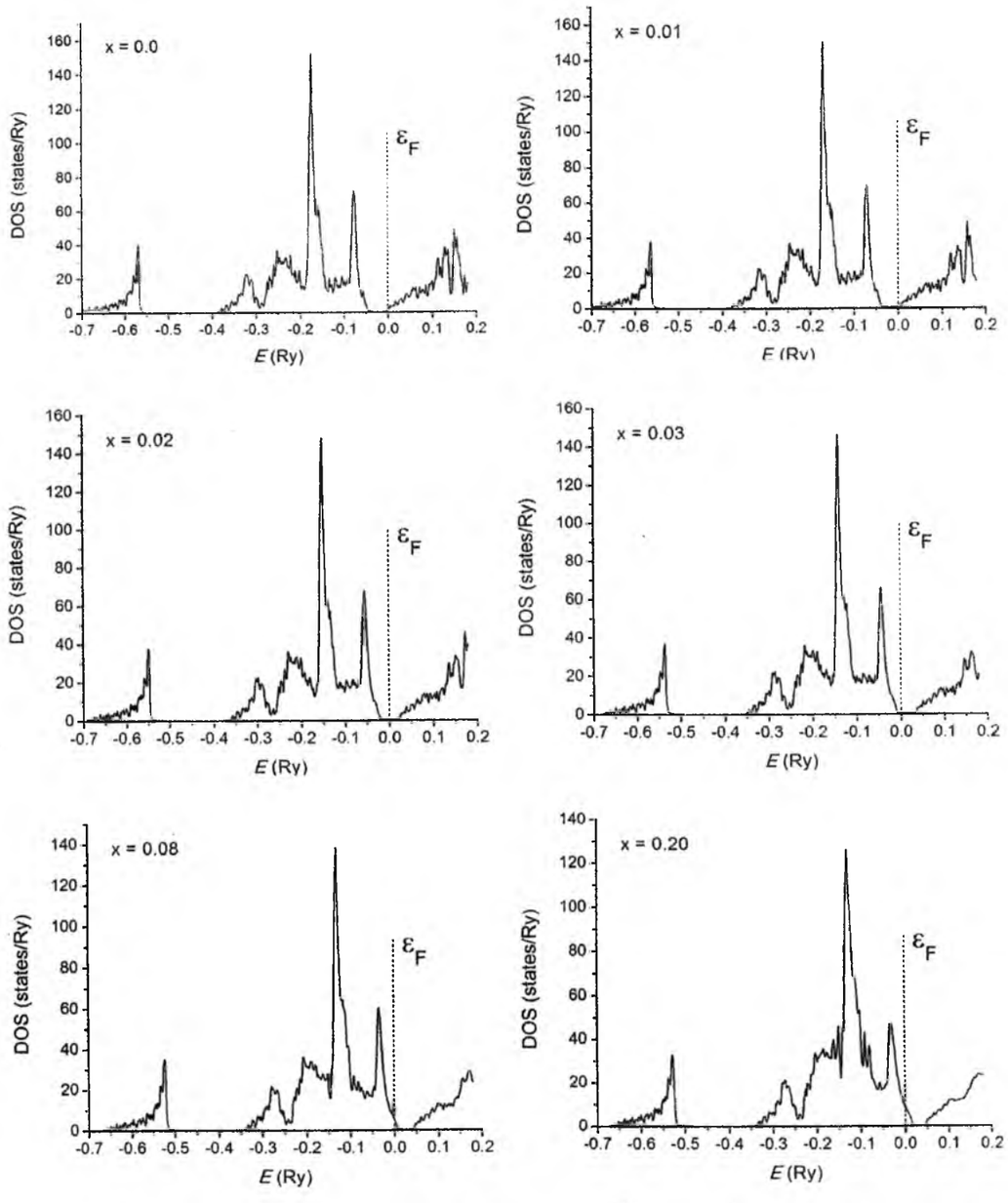


Рис. 4. DOS твердого розчину $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$.

x(Tm) = 0,01 – 0,02 у $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ досягається повна компенсація сильнолегованого напівпровідника [7], рівень Фермі розміщується біля дна забороненої зони (як розрахована величина енергії активації ε^o_1 з рівня Фермі на рівень протікання, так і питомий електроопір напівпровідника досягають максимальних значень). Тобто при такій кількості Тулію (x = 0,01 – 0,02) концентрації домішок акцепторної та донорної природи є приблизно однаковими, а ступінь компенсації напівпровідника є максимально високим. Звернімо увагу на факт зміни знаку коефіцієнта термо-ерс з електронного на дірковий (рис. 3, таблиця) при концентрації акцепторної домішки для зразків $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ $x \geq 0,02$, що також свідчить про перекомпенсацію напівпровідника. Аналіз поведінки температурних залежностей α (рис. 3, таблиця) вказує та те, що перекомпенсація напівпровідника також залежить і від температури. Тенденція до зміни знаку термо-ерс спостерігається уже при концентрації елемента-замісника x = 0,01 – 0,02, а при x = 0,03 додатній знак коефіцієнта термо-ерс зберігається в усьому температурному інтервалі. При концентраціях акцепторної домішки $x \geq 0,03$ ($N_A > N_D$) отримуємо сильно легований і сильно компенсований напівпровідник p-типу провідності. Більші концентрації домішки Тулію лише понижуватимуть ступінь компенсації напівпровідника, а рівень Фермі буде зсуватись у бік валентної зони, про що свідчить зменшення величини ε^o_1 та питомого електроопору (таблиця). Слід також відзначити, що при максимальній (досягнутій в експерименті) концентрації елемента-замісника (x = 0,1) не відбувається переходу напівпровідник-метал, залежність $\ln\rho(1/T)$ не набуває металічного характеру, як це мало місце у твердому розчині заміщення $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ [11], а рівень Фермі розташовується біля вершини валентної зони.

Розрахунки густини електронних станів (DOS) (рис. 4) добре узгоджуються з експериментальними результатами порівнянь електрокінетичних властивостей (таблиця, рис. 2 та 3). Для нелегованого зразка ZrNiSn (x = 0) рівень Фермі (ε_F) знаходиться біля дна зони провідності (рис. 4), що відповідає результатам експерименту – n-тип провідності і напівпровідниковий характер залежності $\ln\rho(1/T)$. Для зразка складу $Zr_{0,99}Tm_{0,01}NiSn$ ε_F зміщується вглиб забороненої зони, що теж узгоджується з результатами експерименту – величина питомого електроопору збільшується, енергія активації зростає (таблиця, рис. 2), а знак основних носіїв струму залишається від'ємним (активація носіїв заряду відбувається у зону провідності) (таблиця, рис. 3). При наступній концентрації елемента – замісника (x = 0,02) рівень Фермі розташовується приблизно посередині забороненої зони (рис. 4). Знову ж таки експериментальні результати підтверджуються розрахунками DOS – питомий електроопір досягає максимального значення (при температурі 380 K), відбувається повна компенсація сильно легованого напівпровідника. Збільшення вмісту Tm (x = 0,03 та 0,08) призводить до дрейфу ε_F до краю валентної зони – змінюється знак основних носіїв струму (активація носіїв заряду відбувається у валентну зону), відповідно зменшується питомий електроопір і величина енергії активації. При x = 0,2 рівень Фермі розміщується у валентній зоні. Експериментальні результати порівнянь ρ та α для цієї концентрації Tm не проводились, оскільки зразок містив домішки інших фаз, однак це дозволяє провести розрахунки DOS зважаючи на те, що кристалографічні параметри основної фази було визначено.

При максимальній (досягнутій в експерименті) концентрації Tm у твердому розчині заміщення $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ не вдалося досягнути переходу діелектрик-метал (рис. 2), що ймовірно пов'язано з недостатньою концентрацією елемента-замісника. Однак, вдалося встановити вплив заміщення атомів цирконію на атоми тулію на електрофізичні та зонні параметри цього твердого розчину, які показують, що атоми Тулію, в даному випадку, відіграють роль домішки акцепторної природи.

Робота виконана у рамках гранту Міністерства освіти і науки України № ДР 0109U002069.

Горинь А.М. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник;
Стадник Ю.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник;
Ромака В.В – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник;
Стародуб П.К. – кандидат хімічних наук, доцент;
Мельниченко Н.О. – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник;
Гореленко Ю.К. – старший науковий співробітник.

[1] J.R. Sootsman, D.Y. Chang, M.G. Kanatzidis. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, pp. 8616-8639 (2009).
[2] G.S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis. Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // *MRS Bulletin*, **31**(3), pp. 199-205 (2006).
[3] А.В. Шевельков. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // *Успехи химии,* **77**(1), сс. 3-21 (2008).
[4] S. Bhattacharya, A.L. Pope, R.T. Littleton, T.M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, S.J. Poon Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds, $TiNiSn_{1-x}Sb_x$ // *Appl. Phys. Lett.* **77**(16), p. 2476 (2000).
[5] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках // *ЖЭТФ.* **61**, сс. 816-825 (1971).
[6] Ю.Х. Векилов. Беспорядок в твердых телах // *Соросовский Образовательный Журнал,* **6**, сс. 105-109 (1999).
[7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника // ЖЭТФ, **62**(3), сс. 1156-1165 (1972).
[8] Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin. Metal-insulator transition induced by changes in composition in the $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solution // *J. Alloys Compd.*, **400**, pp. 29-32 (2005).
[9] Yu. Stadnyk, Yu. Gorelenko, A. Tkachuk, A. Goryn, V. Davydov, O. Bodak. Electrokinetic and magnetic properties of $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ solid solution // *J. Alloys Compd.*, **329**, pp. 37-41 (2001).

[10] E.K. Hlil, Yu. Stadnyk, Yu. Gorelenko, L. Romaka, A. Horyn, D. Fruchart. Synthesis, electronic transport and magnetic properties of $Zr_{1-x}Y_xNiSn$, (x = 0-0.25) solid solutions // *Journal of Solid State Chemistry*, **183,** pp. 521-526 (2010).

[11] Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, А.М. Горинь, Ю.К. Гореленко, Н.О. Мельниченко. Вплив сильного легування акцепторною домішкою Er на електрофізичні властивості інтерметалічного напівпровідника *n*-ZrNiSn // *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**(1), сс. 150-154 (2010).

[12] О.І. Бодак, В.А. Ромака, Ю.К. Гореленко, М.Г. Шеляпина, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурін, Д. Фрушарт, А.М. Горинь. Умови виникнення максимальної термоелектричної потужності в інтерметалічних напівпровідниках структурного типу MgAgAs // *Фізика і хімія твердого тіла,* **7**(1), сс. 76-81 (2006).

[13] J. Rodriges-Carvajal. Program FullProf (v. 3.5) // *Lab. Leon Brillouin*, 1998.

[14] Ю.К. Гореленко, Р.Є. Гладишевський, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, А.М. Горинь. *Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт із спецкурсів "Електричні та магнітні властивості неорганічних матеріалів" і "Сучасні неорганічні матеріали"* ВЦ ЛНУ ім. І.Франка, Львів. 30 с. (2008) (http://sites.google.com/site/ipprlab/).

[15] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, Л.Г. Аксельруд, В.В. Ромака, D. Fruchart, P. Rogl, В.Н. Давыдов, Ю.К. Гореленко. Механизм локальной аморфизации сильно легированного интерметаллического полупроводника $Ti_{1-x}V_xCoSb$ // *Физика и техника полупроводников,* **42**(7), сс. 769 -776 (2008).

[16] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, D. Fruchart, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурін, А.М. Горынь. Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью In интерметаллического полупроводника *n*-ZrNiSn // *Физика и техника полупроводников,* **41**(9), сс. 1059-1065 (2007).

[17] Ю. Стадник. Кристалічна структура і електрофізичні властивості твердих розчинів (Ti, Zr)$NiSn_{1-x}$ In_x // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 48(1), сс. 211-216 (2007).

A.M. Horyn', Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, P.K. Starodub, N.O. Melnychenko, Yu.K. Gorelenko

Crystal, Electronic Structures and Electron Transport Properties of $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ Substitutional Solid Solution

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryl & Mephodiy Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine

The crystal structure, temperature dependences of the resistivity and thermopower, in reference to the pure copper, for the $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ substitutional solid solution (so called half-Heusler alloys) in the 80 – 380 K temperature range were investigated. Within the framework of self-congruent Korringa-Kohn-Rostocker method the calculation of density of the electronic states was carried out in approaching of coherent potential (KKR-CPA-LDA). The results of DOS calculation well confirm the experimental data. It was determined that Zirconium atoms were substituted by Thulium ones as acceptor-like defects in the ZrNiSn compound.

Key words: half-Heusler phases, semiconductor, electrical conductivity, thermopower.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 365-369

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 365-369

УДК 621.762

ISSN 1729-4428

І.Ю. Криклива[1], О.І. Дудка[1], Хальмаер Мартін[2]

Сплави системи Mo-Si-B

[1]НТУУ «КПІ», пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна, тел. 4549904, e-mail:irina2510@ukr.net
[2]Дармштадтський Технічний Університет, Каролініенплац, 5, Дармштадт, 64289, Німеччина, тел. 49 6151 16 4122, e–mail: vp.mh@tu-darmstadt.de

У роботі досліджено вплив кінетичних параметрів на мікроструктуру, фазовий склад та мікротвердість композитів системи Mo-Si-B, побудовано діаграму стану квазібінарної системи $MoSi_2$-MoB_2.

Ключові слова: жароміцні конструкційні матеріали, діаграма стану, безтигельна зонна плавка, спрямована кристалізація, Mo-Si-B.

Стаття поступила до редакції 09.12.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Сучасний розвиток техніки потребує створення матеріалів, здатних протистояти впливу агресивних газових середовищ, працювати в умовах високих робочих температур (вище 1100 °С), механічних навантажень. Тугоплавкі метали широко використовують у машинобудуванні, радіоелектроніці та освітлювальній техніці. Вони мають високі значення температури плавлення, температури кипіння та первинної рекристалізації, а також модуль пружності та показники міцності у широкому діапазоні температур, малий температурний коефіцієнт лінійного розширення та невисоку теплопровідність [1]. Сплави на основі молібдену використовуються як жароміцні конструкційні матеріали. Деталі з молібденових сплавів працюють у вакуумі при температурах до 1800 °С. Малолеговані молібденові сплави зміцнюються шляхом нагартування в процесі виготовлення напівфабрикатів штамповкою, прокаткою при температурах нижче за температуру рекристалізації (1300—1600 °С). Основним видом термообробки є відпал: відпал готових виробів для зняття напружень при 1000—1200 °С, відпал рекристалізації протягом декількох годин при температурі, що трохи перевищує температуру рекристалізації, і гомогенізуючий відпал злитків при 1800—2000 °С. Молібденові сплави нежаростійкі із-за легкоплавкості і летючості оксидів молібдену. Основний недолік молібденових сплавів, одержаних кристалізацією із розплавів є крупнозерниста мікроструктура. Останнє призводить до зменшення міцності, збільшення крихкості матеріалу. Подрібнення зерна може досягатися застосуванням таких технологій порошкової металургії як гаряче пресування, механічне легування вихідних порошків. Але порошкові технології не дозволяють позбавитися пористості. Дисперсні порошки дозволяють зменшити розмір зерна, але відповідно підвищують повзучість матеріалу, що також знижує робочі температури конструкційного жароміцного матеріалу. Підвищити робочу температуру конструкційних матеріалів на основі молібдену можна за рахунок створення композиційного матеріалу, який складався б із молібденової матриці і включень силіцидів. Силіциди та тверді розчини кремнію в молібдені під час нагрівання забезпечують формування стійких плівок із оксиду кремнію [2], який захищає сплав від високотемпературної корозії до 1200-1300 °С. Додавання бору до сплавів Mo-Si дозволяє знизити температуру плавлення оксидної плівки і реалізувати ефект самозаліковування тріщин. Окрім того, із всіх механізмів зміцнення високотемпературних матеріалів найбільший ефект досягається під час армування монокристалічними волокнами. В якості волокон згідно будови діаграми стану Mo-Si-B можуть виступати потрійна сполука Mo_5SiB_2, або бориди та силіциди молібдену, скільки взаємодія потрійної сполуки і подвійних сполук з молібденом описується евтектичною діаграмою стану з обмежено розчинними компонентами. Оскільки, під час кристалізації із розплаву формуються, як правило, близькі до рівноважних границі розподілу волокно-матриця, то така мікроструктура повинна забезпечити і низьку швидкість повзучості при високих температурах. В роботах [3, 4] робилися спроби спрямовано закристалізувати сплави, що в полікристалічному вигляді володіють найбільшою корозійною стійкістю. Але із-за відсутності даних щодо хімічного складу евтектичного квазібінарного сплаву

регулярної армованої структури отримати не вдалося.

Тому, метою роботи є встановлення координат евтектичного сплаву в площині квазібінарного розрізу MoB_2-$MoSi_2$ діаграми стану Mo-Si-B та вивчення закономірностей формування структури в залежності від кінетичних параметрів спрямованої кристалізації розплавів таких сплавів в умовах безтигельної зонної плавки.

I. Методика і матеріали дослідження

Методом безтигельної зонної плавки (БЗП) порошкових пресовок [5] кристали сплаву MoB_2-$90MoSi_2$ вирощувались зі швидкістю кристалізації 1, 2, 3, 4 мм/хв. Мікроструктура спрямовано закристалізованих кристалів досліджувалась в площині поперечного та повздовжнього перерізів по відношенню до напрямку вирощування кристалів з допомогою оптичного (Neophot 21) та растрового електронного (РЕМ 106 И) мікроскопів. Фазовий склад сплаву контролювався рентгенівським методом на приладі ДРОН-3М. Досліджувались також хімічний склад фаз методом мікрорентгеноспектрального аналізу та

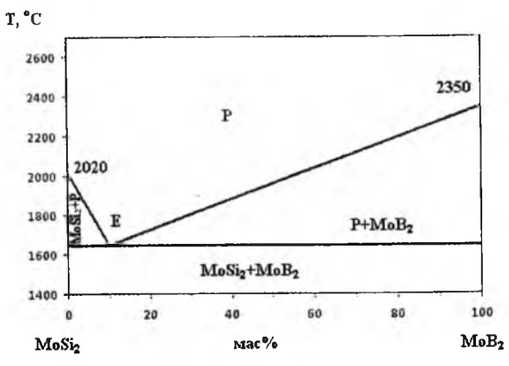


Рис. 1. Діаграма стану системи $MoSi_2$ – MoB_2

мікротвердість, як окремих фаз, так і композиційного матеріалу вцілому. Мікротвердість сплаву вимірювалась на приладі Mikrohärtemessung GLW 13 безперервним вдавлюванням із навантаженням 1000 мН. Методом мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що сплав MoB_2-$90MoSi_2$ містить дві фази: дисиліцид молібдену (матриця) і борид молібдену (включення). Рентгенофазовий аналіз підтверджує наявність таких фаз, як MoB, Mo_2B, $MoSi_2$, Mo_5Si_3. Як вихідні, використані порошки Si та Mo виробництва «Тулачермет» та аморфного бору Донецького заводу хімічних реактивів. Прямим синтезом із елементів синтезували порошки дибориду молібдену MoB_2 та дисиліциду молібдену $MoSi_2$ стехіометричного складу. Сплави з вмістом одного із компонентів 10, 20, 30 і 40 мас.% готували шляхом змішування порошків $MoSi_2$ і MoB_2. В прогнозованій області вміст компонентів змінювався від сплаву до сплаву з кроком 2 мас.%. Із сумішей порошків формували пресовки пористістю 35-45%, які плавились в електронно-променевій установці «ЕЛА-6» та в індукційній установці безтигельної зонної плавки «Кристал – 20б». Температуру плавлення сплаву визначали з допомогою пірометра під час нагрівання в електронно-променевій установці. Після плавлення готувались шліфи та досліджували мікроструктуру, фазовий склад та мікротвердість сплавів. Сплавоутворення досліджувалось шляхом нагрівання пресовок електронним променем до температури плавлення, короткочасної витримки розплаву протягом 1 хв. та наступного охолодження зі швидкістю 2000 град/хв.

II. Результати дослідження та їх обговорення

Зміна температури плавлення у всьому концентраційному інтервалі системи $MoSi_2$ – MoB_2 мала немонотонний характер (рис. 1). Найнижча температура плавлення характерна для $MoSi_2$ – 10мас.%MoB_2 (8 об.%, 12,5 мол.%) і складає $T_{пл.е.}$– 1650°С.

На мікроструктурах сплавів із вмістом дибориду молібдену меншим 10 мас.% спостерігається дві фази, які відрізняються за кольором: темна і світла. Зерна темної фази мають округлену форму, проміжки між зернами заповнені витягнутими, стрижнеподібної форми включеннями світлої фази, між якими розташовуються прошарки темної за кольором фази. По мірі зростання концентрації дибориду в сплаві кількість ділянок зайнятих зернами світлої фази зростає. Зростають, також, розміри витягнутих зерен світлої фази. Їх форма стає більш викривленою і при додаванні 20 мас. % дибориду зерна світлої фази суттєво укрупнюються, набувають більш рівновісної форми (рис. 2).

Методами рентгеноспектрального аналізу встановлено, що світла фаза складається із атомів молібдену та бору, а темна із атомів молібдену та кремнію. Це свідчить про відсутність взаємної розчинності компонентів, а від так і про те, що система є евтектичною квазібінарною. Було досліджено вплив кінетичних параметрів процесу спрямованої кристалізації на мікроструктуру, фазовий склад та властивості композитів системи $MoSi_2$ – MoB_2, отриманих шляхом переплавлення пресовок із суміші порошків силіциду з добавкою 10 мас. % дибориду в умовах зонної плавки. Швидкість руху зони розплаву складала (1, 2, 3,4 мм/хв.). Встановлено, що в по мірі зростання швидкості кристалізації в кристалі зростає кількість дрібних пор округлої форми, що може бути пов'язано зі зростанням газонасиченості розплаву із-за неповного видалення пор на стадії спікання перед фронтом плавлення [6]. Кількість світлої боридної фази практично залишається незмінною по мірі зростання швидкості кристалізації, що свідчить про відсутність широкого температурного інтервалу кристалізації та підтверджує близький до евтектичного склад сплаву та евтектичний характер квазібінарної діаграми стану. Разом з тим, по мірі зростання швидкості

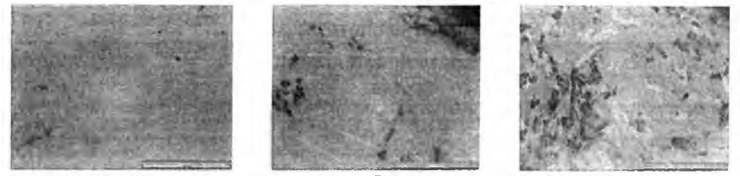


Рис. 2. Мікроструктура сплавів системи $MoSi_2$ – MoB_2 з вмістом MoB_2 6мас.%(а), 10мас.%(б), 20мас.% (в).

Рис. 3. Мікроструктура сплаву системи MoB_2-$90MoSi_2$ при швидкості кристалізації 1 мм/хв (а), 2 мм/хв (б), 3 мм/хв (в), 4 мм/хв (г).

кристалізації, зростає ступінь витягнутості зерен боридної фази композиту та їх розташування змінюється від хаотичного до спрямованого в напрямку росту (рис. 3, г).

Спостерігається формування коміркової структури із стовпчастих зерен силіцидної фази, в проміжках між якими розташовується механічна суміш зерен боридної і силіцидної фаз, що також є свідченням евтектичного характеру будови діаграми стану. Формування комірчастої мікроструктури кристалу обумовлено деяким відхиленням хімічного складу сплаву від евтектичного. За даними рентгенофазового аналізу поряд з фазами дибориду та дисиліциду молібдену в кристалі виявляється невелика частка включень Mo_5Si_3 та Mo_2B, MoB (рис. 4). Причому кількість включень по мірі зростання швидкості кристалізації збільшується.

Поява нижчих за вмістом металоїда тугоплавких сполук можлива як внаслідок розпаду дисиліциду та дибориду молібдену, так і в зв'язку зі збільшенням кількості атомів молібдену в розплаві. Оскільки зі збільшенням швидкості кристалізації розплаву час перебування зерен дибориду та дисиліциду в зоні термічного впливу скорочується, то зростання кількості фаз, що утворюються під час розпаду, не можливе. Тому, причиною утворення включень, вірогідно, є порушення хімічного складу розплаву на фронті росту кристалу. Зростання концентрації молібдену в розплаві може відбуватися внаслідок більш швидкого випаровування бору та кремнію, оскільки з підвищенням швидкості кристалізації збільшується ширина зони розплаву і, відповідно, площа поверхні випаровування компонентів розплаву. Атоми кремнію і бору мають значно меншу масу ніж атоми молібдену і тому швидше випаровуються. Тому під час зонної плавки переважно розплав буде збіднюватися на вміст бору та кремнію. По мірі зростання швидкості кристалізації в розплав переходить більше домішок кисню, що завжди присутні на поверхні частинок порошку дибориду та силіциду. Оскільки з підвищенням температури швидкість реакції

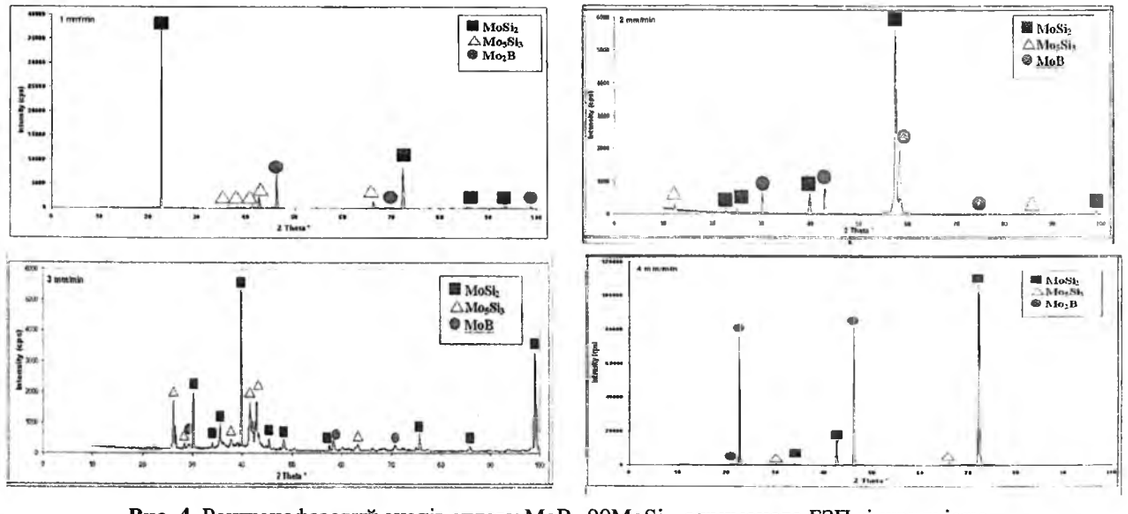


Рис. 4. Рентгенофазовий аналіз сплаву MoB_2-$90MoSi_2$, отриманого БЗП зі швидкістю кристалізації 1, 2, 3, 4 мм/хв.

Таблиця 1

Мікротвердість сплавів

Матеріал	Швидкість кристалізації, мм/хв	Мікротвердість, ГПа
$MoSi_2$	–	12*)
Mo_5Si_3		11,7*)
Mo_2B		25*)
MoB		23*)
MoB_2		12*)
$MoSi_2$ – 10 мас. % MoB_2	1	11,86
	2	11,63
	3	11,59
	4	12,3

*)Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. Тугоплавкие соединения (справочник). Металлургия, М. 560 с. (1976).

окислення бору та кремнію зростає, зростає пружність пари продуктів реакції оксидів бору та кремнію, то відповідно кількість атомів бору та кремнію, що випаровуються із зони розплаву, буде збільшуватися по мірі збільшення швидкості кристалізації, що і призводить до порушення співвідношення компонентів розплаву, появи включень нижчих боридів та силіцидів. Мікротвердість композиту переважно визначається дисиліцидною фазою, що задовільно погоджується із значеннями твердості цих тугоплавких сполук (таблиця 1).

Встановлено, що зі зміною швидкості кристалізації мікротвердість сплаву MoB_2-90$MoSi_2$ суттєво не змінюється. Оскільки на твердість переважно впливає концентрація фазових складових, то можна стверджувати, що кількість включень нижчих боридів і силіцидів молібдену не значна, а їх розміри значно менші розмірів зерен дибориду. Саме тому включення не фіксуються металографічно.

Висновки

Встановлено взаємодію між дибориром та дисиліцидом молібдену, яка описується діаграмою стану евтектичного типу з практично нерозчинними в твердій фазі компонентами. Сплав із вмістом 10 мас.% MoB_2–$MoSi_2$ і $T_{пл.}$=1650 °С є евтектичним. Показано, що мікроструктура спрямовано закристалізованого композиту являє собою матрицю із $MoSi_2$, армовану волокнами MoB_2. Орієнтація волокон змінюється в залежності від швидкості кристалізації від хаотично орієнтованих до орієнтованих вздовж напрямку кристалізації. Методами мікрорентгеноспектрального та рентгенофазового аналізів виявлено утворення нижчих боридів та силіцидів молібдену, що пояснюється порушенням співвідношення між концентраціями атомів Mo, Si та B в розплаві внаслідок більш швидкого випаровування останніх.

Криклива І.Ю. – аспірант ІФФ НТУУ «КПІ»;
Дудка О.І. – к.т.н., доцент, заст. декана ІФФ НТУУ «КПІ»;
Хальмаер Мартін – д.т.н., професор, зав. каф. Фізичної металургії.

[1] Fang Wang, Aidang Shan, Xianping Dong, Jiansheng Wu. Microstructure and oxidation behavior of directionally solidified Mo–Mo_5SiB_2 (T_2)–Mo_3Si alloys // *Journal of Alloys and Compounds,* **462**, pp. 436-441 (2008).
[2] S. Katrych , A. Grytsiv, A. Bondar , P. Rogl, T. Velikanova, M. Bohn. Structural materials: metal–silicon–boron On the melting behavior of Mo–Si–B alloys // *Journal of Alloys and Compounds,* **347**, pp. 94-100 (2002).
[3] M. Krüger, S. Franz, H. Saage, M. Heilmaier, J.H. Schneibel, P. Jéhanno, M. Böning, H. Kestler. Mechanically alloyed Mo–Si–B alloys with a continuous α-Mo matrix and improved mechanical properties // *Intermetallics,* **16** (7), pp. 933-941 (2008).
[4] D. Sturm, M. Heilmaier, J.H. Schneibel, P. Jéhanno, B. Skrotzki, H. Saage. The influence of silicon on the strength and fracture toughness of molybdenum // *Materials Science and Engineering,* 463 (1-2), pp. 107-114 (2007).
[5] I. Bogomol, O. Vasylkiv, Y. Sakka and P. Loboda. Mechanism of nucleation and growth of directionally crystallized alloys of the B4C–MeB2 system // *Journal of Alloys and Compounds,* **490 (1-2)**, pp. 557-561 (2010).
[6] П.І. Лобода. Фізико-хімічні основи створення нових боридних матеріалів для електронної техніки і розробка керамічних катодних вузлів з підвищеною ефективністю // *Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук* (2004).

I.Yu. Kryklyva[1], O.I. Dudka[1], Halmaer Martin[2]

Alloys of system Mo-Si-B

[1]NTUU «KPI», av. Victory, 37, Kyiv, 03056, Ukraine, e-mail: irina2510@ukr.net. phone: +(044) 4549904
[2]Darmshtadtskyy Technical University, Karolinenplats, 5, Darmstadt, 64 289, Germany, e-mail: vp.mh@tu-darmstadt.de, phone: 49 6151 16 4122

The influence of kinetic parameters on the microstructure, phase composition and microhardness of composites of Mo-Si-B is studied, diagram of the system $MoSi_2$-MoB_2 is built.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 370-373

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 370-373

PACS:64.70fm

ISSN 1729-4428

Н.Ю. Філоненко

Дослідження термодинамічних функцій фаз, що містять бор системи Fe-B-C

Дніпропетровський національний університет, 49050, м. Дніпропетровськ, вул. Гагаріна, 72

Розглядаються термодинамічні функції бориду заліза Fe_2B, бороцементиту $Fe_3(CB)$ та кубічного борокарбіду $Fe_{23}(CB)_6$. Показано, що борид заліза Fe_2B, бороцементит $Fe_3(CB)$ та кубічний борокарбід $Fe_{23}(CB)_6$ в інтервалі температур 1023-1223 К мають повну стійкість.

Ключові слова: енергія Гіббса, хімічний потенціал, борид заліза Fe_2B, бороцементит $Fe_3(CB)$, кубічний борокарбід $Fe_{23}(CB)_6$, стійкість фаз.

Стаття поступила до редакції 10.09.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Відомо [1], що домішки бору впливають на механічні властивості сплавів та сталей. Тому дослідження властивостей системи стану Fe-B-C є актуальним і наразі. Бінарні системи стану Fe-B, Fe-C вивчені в достатній мірі як експериментально [1, 2], так і теоретично [3, 4]. В роботах [5, 6] автори наводять результати розрахунку енергії Гіббса системи Fe-B-C, застосувавши модель Хіллерта і Стеффонсона [7,8] фаз боридів Fe_2B і FeB, цементиту Fe_3C та бориду Fe_3B, а також фаз $Fe_{23}C_6$ і $Fe_{23}B_6$. Автори роботи [9] вказують, що можливе легування бориду заліза Fe_2B вуглецем. Внаслідок чого утворюється борид заліза $Fe_2(BC)$. В літературі відсутні розрахункові дані про термодинамічні властивості бориду заліза $Fe_2(BC)$.

У зв'язку з цим в даній роботі за підґратковою моделлю Хіллерта и Стеффонсона було знайдено енергію Гіббса бориду заліза Fe_2B та $Fe_2(BC)$, бороцементиту $Fe_3(CB)$, кубічного борокарбіду $Fe_{23}(CB)_6$, стійкість даних фаз, міру розчинності компонентів в фазі. Згідно з підґратковою моделлю Хіллерта и Стеффонсона повну енергію Гіббса можна знайти, використовуючи залежність:

$$G_m = \sum_i P_i(y)\,{}^0G_i + RT\sum_i y_i \ln y_i + \sum_i\sum_j y_i y_j L_{i,j} + G^{mag} \quad (1)$$

де ${}^0G_i$ – енергія Гіббса чистих компонент, R – універсальна газова стала (R = 8,31 Дж/моль К), T – температура, $L_{i,j}$- енергія взаємодії компонент.

Позначимо x_i – концентрацію елементів в сплаві, де i – число компонент. Таким чином, в системі Fe-B-C кількість компонент дорівнює i = 3. Для концентрації компонент виконується умова: $\sum_{i=1}^{3} x_i = 1$. Мольні долі компонент вуглецю та бору знайдемо наступним чином: для вуглецю: $y_C = \frac{x_C}{1-x_C-x_B}$, для бору: $y_B = \frac{x_B}{1-x_C-x_B}$

I. Борид заліза Fe_2B

За підґратковою моделлю Хіллерта і Стеффонсона було розраховано енергію Гіббса бориду Fe_2B:

$$G_m = y_{Fe}\,{}^0G_{Fe} + y_B\,{}^0G_B + RT\left(2y_{Fe}\ln y_{Fe} + y_B \ln y_B\right) + y_{Fe}y_B L_{Fe:B} \quad (2)$$

Використовуючи дані з роботи про значення ${}^0G_{Fe}$ [7], $L_{Fe:B}$ [10], ми отримали наступну залежність енергії Гіббса бориду Fe_2B від температури:

$$G_m = -31000 + 3,37T \quad (3)$$

Для знаходження хімічного потенціалу бору в бориді Fe_2B використаємо співвідношення:

$$\mu_B = \frac{\partial G_m}{\partial y_B} = -37487 + 3,6T \quad (4)$$

Для визначення стійкості фази в інтервалі температур 1023-1223 К було знайдено детермінант матриці:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe}^2} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe}\partial y_B} \\ \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B \partial y_{Fe}} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B^2} \end{vmatrix}, \quad (5)$$

де D – детермінант матриці. Якщо виконується умова, що $D \geq 0$, борид заліза Fe_2B стійкий в досліджуваному інтервалі температур. Детермінант матриці 5 дорівнює:

$$D = 2\frac{(RT)^2}{y_{Fe}y_B} - L_{Fe:B}^2 \quad (6)$$

Аналіз отриманих результатів показує, що детермінант матриці 5 більше нуля - $D \geq 0$, більш того, кожен елемент головної діагоналі матриці більше нуля – борид заліза в інтервалі температур 1023-1223К має повну стійкість.

Як відомо [9], можливе легування бориду заліза Fe_2B вуглецем, в результаті чого утворюється борид заліза $Fe_2(BC)$. Розраховували енергію Гіббса фази $Fe_2(B,C)$ за формулою (7):

$$G_m = y_{Fe}y_B\,{}^0G_{Fe:B} + y_{Fe}y_C\,{}^0G_{Fe:C} + RT(2{*}\,y_{Fe}\ln y_{Fe} + y_B \ln y_B + y_C \ln y_C) + y_{Fe}y_B L_{Fe:B} + y_{Fe}y_C L_{Fe:C} + y_{Fe}y_B y_C L_{Fe:B,C} \quad (7)$$

Для виконання обчислень використовувались дані: $L_{Fe:C}$, ${}^0G_{Fe:C}$, приведені в роботі[7]. В результаті розрахунку, проведеного в даній роботі по формулі 7, отримали наступну залежність енергії Гіббса фази $Fe_2(BC)$ від температури:

$$G_m^{Fe_2(BC)} = -29365 + 6,54T \quad (8)$$

Аналіз результатів розрахунку енергії Гіббса бориду заліза $Fe_2(BC)$, легованого вуглецем, та бориду заліза Fe_2B показали, що енергія Гіббса бориду заліза $Fe_2(BC)$ має більше чисельне значення, ніж енергія Гіббса бориду заліза Fe_2B. Це свідчить про те, що, енергетично вигідніше утворення бориду заліза Fe_2B, ніж бориду заліза $Fe_2(BC)$. Знайдемо хімічний потенціал атомів бору в бориді $Fe_2(BC)$. На підставі проведених розрахунків хімічного потенціалу бору в бориді заліза $Fe_2(BC)$, легованому вуглецем отримана наступна математична залежність:

$$\mu_B = -25430 + 1,45T \quad (9)$$

При порівнянні результатів розрахунку хімічного потенціалу в бориді заліза Fe_2B (4) і в бориді заліза $Fe_2(BC)$ (10) стає очевидним, що хімічний потенціал бору в бориді заліза $Fe_2(BC)$ більший. На рис. 1 подано залежність енергії Гіббса бориду заліза $Fe_2(BC)$ від вмісту бору в даній фазі за результатами розрахунку по формулі 7.

Як видно з рис. 1, в бориді заліза Fe_2B вуглець може заміщати до 20 % атомів бору, утворюючи борид заліза $Fe_2(B_{80}C_{20})$.

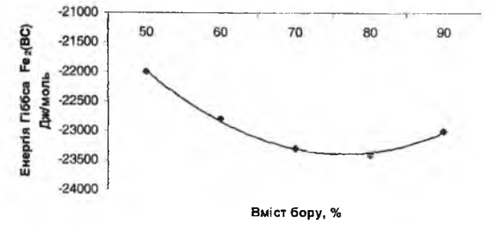


Рис. 1. Залежність енергії Гіббса від вмісту бору в бориді заліза $Fe_2(BC)$.

II. Бороцементит $Fe_3(CB)$

Для обчислення енергії Гіббса бороцементиту $Fe_3(CB)$ було використано співвідношення:

$$G_m^{Fe_3(CB)} = y_{Fe}y_B\,{}^0G_{Fe:B} + y_{Fe}y_C\,{}^0G_{Fe:C} + RT(3y_{Fe}\ln y_{Fe} + y_B \ln y_B + y_C \ln y_C) + y_{Fe}y_B L_{Fe:B} + y_{Fe}y_C L_{Fe:C} + y_{Fe}y_B y_C L_{Fe:B,C} \quad (10)$$

За результатами розрахунку по формулі 10 отримано наступну залежність енергії Гіббса бороцементиту $Fe_3(CB)$ від температури:

$$G_m^{Fe_3(CB)} = -15395 - 2,56T \quad (11)$$

Знайдемо хімічний потенціал вуглецю та бору в бороцементиті $Fe_3(CB)$.

$$\mu_C = \frac{\partial G_m^{Fe_3(CB)}}{\partial y_C} = y_{Fe}\,{}^0G_{Fe:C} + RT\left(\ln y_C + 1\right) + y_{Fe}L_{Fe:C} + y_{Fe}y_B L_{Fe:BC} = -18630 + 2,3T \quad (12)$$

За результатами розрахунку хімічного потенціалу бору отримали наступну математичну залежність:

$$\mu_B = \frac{\partial G_m^{Fe_3(CB)}}{\partial y_B} = y_{Fe}\,{}^0G_{Fe:B} + RT\left(\ln y_B + 1\right) + y_{Fe}L_{Fe:B} + y_{Fe}y_C L_{Fe:BC} = -23210 + 2{,}82T \quad (13)$$

Аналіз результатів розрахунку хімічних потенціалів бору і вуглецю в борцементиті показав,

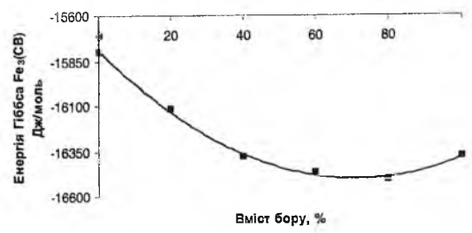


Рис. 2. Залежність енергії Гіббса від вмісту бору в бороцементиті $Fe_3(CB)$.

що хімічний потенціал бору менший за хімічний потенціал вуглецю. Це означає, що вуглець легше заміщується бором в бороцементиті $Fe_3(CB)$. На рис. 2 наведена залежність енергії Гіббса бороцементиту $Fe_3(CB)$ від вмісту бору в цій фазі.

Аналіз результатів розрахунку показав, що бор може заміщати до 80% вуглецю в цементиті, що співпадає з результатами, наведеними в роботі [11]. Щоб визначити стійкість бороцементиту $Fe_3(CB)$ в інтервалі температур 1023-1223 К, було знайдено детермінант матриці:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe}^2} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe}\partial y_C} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_{Fe}\partial y_B} \\ \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_C \partial y_{Fe}} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_C^2} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_C \partial y_B} \\ \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B \partial y_{Fe}} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B \partial y_C} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial y_B^2} \end{vmatrix} \quad (14)$$

Детермінант матриці після нескладних перетворень має вигляд:

$$D = \frac{3R^3T^3}{y_{Fe}y_C y_B} + 2y_{Fe}L_{Fe:C,B}\left({}^0G_{Fe:C} + L_{Fe:C} + y_B L_{FeB,C}\right)\left({}^0G_{Fe:B} + L_{Fe:B} + y_C L_{Fe:B,C}\right)$$
$$-RT\left(\frac{\left({}^0G_{Fe:B} + L_{Fe:B} + y_C L_{Fe:B,C}\right)}{y_C} + \frac{\left({}^0G_{Fe:C} + L_{Fe:C} + y_B L_{FeB,C}\right)}{y_B} + y_{Fe}L^2_{Fe:B,C}\right) \quad (15)$$

Аналіз результатів розрахунку детермінанта матриці 14 показав, що виконується умова $D \geq 0$, .а оскільки елементи головної діагоналі більше нуля, то бороцементит в досліджуваному інтервалі температур має повну стійкість.

III. Кубічний борокарбід $Fe_{23}(CB)_6$

Для розрахунку енергії Гіббса кубічного борокарбіду $Fe_{23}(CB)_6$ використовували співвідношення:

$$G_m^{Fe_{23}(CB)} = y_{Fe}y_B\,{}^0G_{Fe:B} + y_{Fe}y_C\,{}^0G_{Fe:C} + RT(23y_{Fe}\ln y_{Fe} + 6y_B \ln y_B + 6y_C \ln y_C) + y_{Fe}y_B L_{Fe:B} + y_{Fe}y_C L_{Fe:C} + y_{Fe}y_B y_C L_{Fe:B,C} \quad (16)$$

В результаті розрахунку по формулі 16 отримали залежність енергії Гіббса кубічного борокарбіду $Fe_{23}(CB)_6$ від температури:

$$G_m^{Fe_{23}(CB)_6} = -19276 - 1{,}05T \quad (17)$$

В результаті обчислення хімічного потенціалу вуглецю в кубічному борокарбіді $Fe_{23}(CB)_6$ від температури отримали наступну залежність:

$$\mu_C = \frac{\partial G_m^{Fe_{23}(CB)}}{\partial y_C} = -27903 + 7{,}94T \quad (18)$$

По аналогії знайдемо залежність хімічного потенціалу бору від температури в кубічному борокарбіді $Fe_{23}(CB)_6$.

$$\mu_B = \frac{\partial G_m^{Fe_{23}(CB)}}{\partial y_B} = -29000 + 2{,}7T \quad (19)$$

Аналіз результатів розрахунку хімічного потенціалу вуглецю (18) та бору (19) показав, що хімічний потенціал бору менший за хімічний потенціал вуглецю. Бор може заміщати вуглець майже 60 % в кубічному борокарбіді $Fe_{23}(CB)_6$, що збігається з експериментальними даними наведеними в роботі [12]. Щоб визначити стійкість кубічного борокарбіду $Fe_{23}(CB)_6$ в температурному діапазоні 1023-1223 К необхідно знайти детермінант матриці 14. Аналіз результатів розрахунку показав, що виконується умова $D \geq 0$, а, оскільки елементи головної діагоналі більше нуля, то кубічний борокарбід $Fe_{23}(CB)_6$ в досліджуваному інтервалі температур є повністю стійким.

Висновки

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок про те, що борид заліза Fe_2B стійкий у всьому температурному інтервалі 1023 – 1223 К. Результати розрахунку показали, що енергія Гіббса бориду заліза Fe_2B менша за енергію бориду заліза $Fe_2(BC)$, що вказує на те, що енергетично більш вигідним є утворення бориду заліза Fe_2B, ніж борида заліза – $Fe_2(BC)$. Більш того, результати розрахунку показали, що в бориді заліза Fe_2B вуглець може заміщати до 20 % бору, утворюючи борид заліза $Fe_2(B_{80}C_{20})$.

Вперше показано, що бороцементит $Fe_3(CB)$ є повністю стійким в інтервалі температур 1023 – 1223 К. Крім цього, аналіз результатів розрахунку хімічних потенціалів бору і вуглецю в бороцементиті $Fe_3(CB)$ показав, що хімічний потенціал бору більше, ніж вуглецю. Це означає, що вуглець легше заміщується бором в бороцементиті $Fe_3(CB)$. Тобто бір може заміщати до 80 % вуглецю в цементиті, що співпадає з результатами робіт інших авторів.

Вперше показано, що кубічний борокарбід $Fe_{23}(CB)_6$ має повну стійкість в інтервалі температур 1023 – 1223 К. Аналіз результатів розрахунку показав, що граничний вміст бору в кубічному борокарбіді $Fe_{23}(CB)_6$ складає 60 %, що співпадає з експериментальними даними, наведеними в роботі інших авторів.

[1] Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер , С.И. Лаппо, *Борсодержащие стали и сплавы*. Металлургия. М. 191 с. (1986).

[2] А.П. Гуляев *Металловедение*. Металлургия.М. 541 с. (1986).

[3] By Hiroshi OHTANI, Mitsuhiro HASEBE, and Taiji NISHIZAWA Calculation of Fe-C, Co-C, and Ni-C Phase Diagram. // *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 24, pp. 857-864 (1984).

[4] B.Halemans, P. Wollemans, J.R. Roos Thermodynamic reassessment and calculation of the Fe-B phase diagram // *Z Metallkd*, **85**(10), pp. 676-682 (1994).

[5] Mitsuhiro Hasebe and T. Nishizawa Thermodynamic analysis of Ternary Fe-C-B system. // *Nippere Kinzoku Gakkaishi J. Jap. Inst. Metals*, **38**(1), pp. 46-54 (1974).

[6] By Hiroshi OHTANI, Mitsuhiro HASEBE, and Taiji NISHIZAWA Calculation of Fe-C-B // *Ternary Phase Diagram. Transactions ISIJ*. **28**, pp. 1043-1050 (1988).

[7] M. Hillert, L. Staffonsson. The regular model for stoichiometric phases dionic mslts // *Acta Chemica Scand.* **24**(10), pp. 3618-3626 (1970).

[8] B. Sundman, J. Agren. Regular solution model for phase with severalconponents and sublattices, suitable for computer applications // *Phys. Chem.*, **42**(4), pp. 297-301 (1981).

[9] Е.В. Суховая. Закономерности формирования структуры и свойств твердых растворов на основе боридов железа // *Вісник дніпропетровського університету. Серія фізика.Радіоелектроеіка.Випуск*, 15 -**16** (2), сс. 106-110 (2008).

[10] Keita Yoshitomi, Yu Nakama, Hiroshi Ohtani and Mitsuhiro Hasebe Thermodynamic Analysis of the Fe–Nb–B Ternary System // *ISIJ International*, **48**(6), pp. 835-844 (2008).

[11] Р.М. Гринберг, В.В. Корольков. Закаливаемоть и прокаливаемость порошковых борсодержащих сталей // *Сталь*, (11), сс. 78-80 (1992).

[12] V. Lucco Borlera, G. Pradelli Equlibri allo stato solido nel sistema ferro-boro-carbonio // *La metallurgia itallana* **11**, pp. 907-91. (1967).

N.Yu. Filonenko

Investigation of Thermodynamic Functions of Phases Containing Boron System Fe-B-C

Dnepropetrovsk National University, 49050, Dnipropetrovsk, Str. Gagarin, 72

The thermodynamic functions of boride and boron phases are considered. It is shown that iron borides Fe_2B, $Fe_3(CB)$, $Fe_{23}(CB)_6$ are quite stable over 1023 to 1223 K temperature range.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 374-377

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 374-377

УДК 546.171.1 : 546.77 :669.017.16

ISSN 1729-4428

Л.Є. Ісаєва, І.Ю. Лев

Гомогенні хімічні реакції утворення нітридів деяких перехідних металів у сплавах заліза

Національна металургійна академія України
49600. Пр. Гагаріна, 4, Дніпропетровськ, Україна , тел.(0562) 47-44-61;
E.-mail; dmeti.@ dmeti.dp.up

Досліджені гомогенні твердофазні хімічні реакції утворення нітридів Ванадію і Молібдену у сплавах заліза. Встановлено залежності кількості нітридів, що утворюються, від температури реакції. Максимальна кількість нітридів Ванадію утворюється при T = 1370K, а нітридів Молібдену при T = 870K. Вище цих температур нітриди Ванадію і Молібдену не утворюються, хоча в умовах гетерогенних реакцій вони є стійкими до значно більш високих температур. У досліджених гомогенних умовах Ванадій утворює нітриди тільки кубічної кристалічної модифікації.

Ключові слова: нітриди, Ванадій, Молібден, сплави заліза, гомогенні реакції

Стаття поступила до редакції 23.08.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

В останні роки у промисловості все більше уваги приділяють азотуванню сталей. Це пов'язано з унікальним комплексом властивостей, яких набуває поверхня сталевих виробів: підвищується твердість, зносостійкість, збільшується границя витривалості [1]. Присутність Молібдену або Ванадію у таких сталях приводить до утворення нітридів, що робить можливим поліпшення властивостей сталей за рахунок дисперсійного зміцнення і підвищення корозійної стійкості [2].

Структура і морфологія нітридів залежать від умов, за яких відбувається їх утворення та від природи металу [3]. У ряді *d*-металів 4-го і 5-го періодів зменшуються ентальпії утворення нітридів [4]. З ростом концентрації Нітрогену відбувається перетворення гексагональних структур на щільноупаковані гранецентровані кубічні (α-(Ti,N)→Ti, V_2N→VN, Cr_2N→Cr). Однак у Молібдену ця реакція, очевидно, є перевернутою, тобто щільноупакована кубічна структура (Mo_2N) переходить у гексагональну (MoN), але в просту, а не щільно упаковану [5]. Як гексагональна щільноупакована, так і кубічна гранецентрована гратка відповідають найбільш компактному розташуванню часток. Ентальпії утворення нітридів металів VII і VIII груп є найменшими. Система Fe-N має найбільш складний характер.

У літературі існує обмежена кількість порівняльних відомостей про вплив зміни агрегатного стану та природи середовища на реакції утворення нітридів та їх властивості.

Мета цієї роботи полягає у визначенні умов, за яких утворюються нітриди Ванадію та Молібдену у твердих розчинах заліза в результаті гомогенних реакцій, та порівнянні їх з умовами, які зазвичай застосовуються при утворенні нітридів Ванадію і Молібдену в гетерогенних реакціях взаємодії ванадійвмісних або молібденовмісних твердих часток речовин з газоподібними N_2 або NH_3.

I. Методика експерименту

Для дослідження у вакуумній печі виплавили два сплави заліза: один, який містить 1,80 % V, та інший, що містить 5,72% Mo. Кількість домішок C, N, Mn і S не перевищувала 0,1%. Нітрогеном сплави насичували в потоці частково продисоційованого NH_3. Реакції утворення нітридів відбувалися шляхом внутрішнього азотування у твердому розчині заліза [6] у процесі нагрівання зразків в інтервалі 670 – 1570 ±10K протягом 600хв.

$V_{тв\ Fe} + N_{тв\ Fe} = VN$, $2Mo_{тв\ Fe} + N_{тв\ Fe} = Mo_2N$, $Mo_{тв\ Fe} + N_{тв\ Fe} = MoN$.

Товщина спільної дифузійної зони, в якій утворювалися нітриди, становила 0,03-0,04мм. Загальний вміст Нітрогену визначали на зразках, що мали форму пластинок 0,05мм завтовшки. Це дозволило досягти повного (наскрізного) насичення Нітрогеном за обраний час процесу. Структуру зразків, при якій проходила реакція утворення нітридів, фіксували швидким охолодженням. Для

виділення нітридів застосовували електроліз зразків у формі стрижнів діаметром 1,8см та висотою 6,0см. Вміст Нітрогену визначали за методом Несслера, фотоколориметрично оцінюючи інтенсивність забарвлення оксиамідодиртуті ($[Hg_2ONH_2]^+$) [7]. Попередньо Нітроген у вигляді NH_3 відганяли від інших елементів за методом К'єльдаля [8]. Кількість Молібдену знаходили за забарвленням пентароданооксимолібдату (V) ($[MoO(SNC)_5]^{2-}$) [9]. У складі нітридів знайшли Ферум, його вміст визначали за забарвленням Феруму (Ш) 5-сульфосаліцилату ($[Fe(C_7H_4O_6S)_3]^{3-}$) [10]. Точність результатів визначення Нітрогену, Молібдену і Феруму та їх вірогідність оцінювали методами статистичного регресійного аналізу. Одержані результати не вийшли за межі довірчих границь, встановлених у державних стандартних зразках, узятих для порівняння. Кількість нітридів Молібдену визначали за сумою Нітрогену, Молібдену і Феруму, зв'язаних у нітриди. Одержати ці дані виявилося можливим після розробки авторами умов електрохімічного анодного розчинення залізо-молібденових [11] і залізо-ванадієвих сплавів, у процесі якого азотована залізна основа сплаву переходить у розчин електроліту, а нітриди Молібдену або Ванадію залишаються в анодному залишку і можуть бути проаналізовані. Таким електролітом виявився водний розчин, який містить 15% NaCl і 2,5% $C_4H_6O_6$ (тартратної кислоти). Кристалічну структуру нітридів, що утворилися, визначали рентгенофазним аналізом на поверхні азотованих зразків та в анодному залишку після електролізу. Аналіз проводили на установці ДРОН-3 у K_α (Cu) випромінюванні. При ідентифікації структур користалися „Визначальником фаз американського товариства випробувачів матеріалів" (картотека ASTM) [12] та довідковими таблицями вказівок [13]. Порівняльну характеристику розмірів часток нітридів визначали методом БЕТ [14] за величинами їх питомих поверхонь ($S_{пит}$, $м^2 \cdot г^{-1}$). Аналіз проводили на установці Accusorb фірми Coulotronix методом низькотемпературної адсорбції Нітрогену.

II. Результати та їх обговорення

Залежність загального вмісту Нітрогену у сплавах від температури, одержана при азотуванні, представлена на рис.1. Температури максимального вмісту Нітрогену у ванадієвих та молібденових сплавах є майже однаковими. Менші кількості Нітрогену в області максимального вмісту Нітрогену у сплавах з Ванадієм пов'язані, ймовірно, з меншим загальним вмістом у сплавах Ванадію у порівнянні з Молібденом. Можна вважати, що температура 870-1020K, при якій досягається максимальний вміст Нітрогену, визначається природою розчинника (заліза) та умовами азотування.

За допомогою оптичної мікроскопії вдалося розгледіти тільки загальну мікроструктуру. Нітриди Ванадію є видимими у світлому полі зору у формі

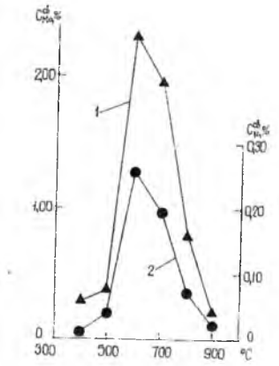


Рис. 1. Залежність загального вмісту Нітрогену в сплавах Fe-V (1) і Fe-Mo (2) від температури азотування протягом 600 хв.

дрібних блискучих овальних або кубічних кристалів. У темному полі зору нітриди непрозорі, оточені блискучою облямівкою. Розміри нітридів виявилися настільки невеликими, що їх габітус роздивилися тільки на електронному мікроскопі Tesla – 540 за допомогою вуглецевих реплік при збільшенні 4000:1. Визначити хімічний склад нітридів, не виділяючи їх зі зразків шляхом електронного зондування, не вдалося через те, що діаметр електронного зонда перевищував розміри нітридів, і відображення частково формувалося за участю основи зразку, яка оточувала нітриди.

Рентгенофазний аналіз залізо-ванадієвих сплавів після реакцій при T = 870 K показав, що основна маса нітридів складається з Fe_4N. Його основні дифракційні максимуми, які відповідають міжплощинним відстаням d (Å) = 2,153; 1,897; 1,342 і 1,144, переважають у рентгенограмі. Дуже невеликими виявилися максимуми Fe_3N та γ-фази. Про присутність кубічних нітридів Ванадію (VN) судили по основних максимумах d (Å) = 2,361; 2,045 та 1,233, але їх відносна інтенсивність виявилася невеликою. Гексагональних нітридів Ванадію ($VN_{0,35}$) у зразках не знайшли. Також не утворюються гексагональні нітриди Ванадію і при 1370K. Мікроструктура, при якій відбувається реакція нітридоутворення при цій температурі, являє собою азотистий аустеніт з гранецентрованою кристалічною структурою. Присутні також Fe_3N і VN. Відомо [1], що Нітроген обумовлює стабілізацію γ-фази, звідси його велика розчинність у цій фазі та у Fe_3N. З огляду на широку область гомогенності Нітрогену у Fe_3N, його краще розглядати як „напівнітрид". Таким чином, з підвищенням температури та за відсутності гексагональної основи збільшується можливість утворення тільки когерентної кубічної структури VN.

На рис. 2 представлені графіки залежності кількості Нітрогену і Ванадію, зв'язаних у нітриди, від температур їх утворення. Ці дані одержані в результаті аналізу нітридів, виділених зі зразків шляхом електролізу. Як випливає з цих даних,

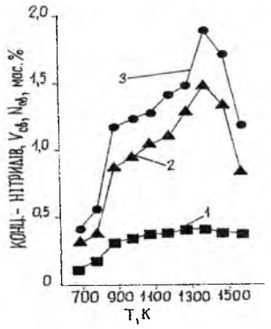


Рис. 2. Залежність концентрації Нітрогену (1) і Ванадію (2), зв'язаних у нітриди, а також загального вмісту нітридів (3) від температури нітридоутворення протягом 600 хв.

максимальні кількості нітридів утворюються при Т=1373К. Складний характер залежності кількості нітридів від температури їх утворення пов'язаний зі зміною вмісту Нітрогену в межах області гомогенності VN. Відзначимо, що в умовах гетерогенного синтезу нітриди Ванадію існують до Т= 2300 ± 30К. Питома поверхня нітридів Ванадію, що утворилися, $S_{пит} = 11{,}4\ м^2 \cdot г^{-1}$.

Рентгенофазний аналіз залізо-молібденових зразків після реакції при 870К показав, що в їх структурі міститься трохи більше Fe_3N, ніж у залізо-ванадієвих зразках. З урахуванням метастабільної діаграми системи Fe-N, це, ймовірно, пов'язано зі значно великим вмістом Нітрогену, яким насичені залізо-молібденові зразки. Про присутність нітридів Молібдену судили по дрібних зернистих темних включеннях. На рентгенограмі були присутні всі максимуми кубічних Mo_2N і тільки основні максимуми гексагональних MoN (максимуми, що відповідають міжплощинним відстаням MoN - *d* (Å) = 1,98; 1,78 та 1,59Å на рентгенограмі були відсутні). Спроби диференціювати одержання нітридів Молібдену успіху не мали. В усіх випадках виходили обидва нітриди, змінювалося лише їх співвідношення. Це підтвердило дані роботи [15], у якій металографічним і рентгеноструктурним аналізами було встановлено, що при азотуванні Молібдену в газоподібному середовищі при температурі до 1200К утворюються обидва нітриди. Питома поверхня нітридів Молібдену, що утворилися, $S_{пит} = 17{,}1\ м^2 \cdot г^{-1}$.

На рис. 3 представлені графіки залежності кількості Нітрогену і Молібдену, зв'язаних у нітриди, а також кількості нітридів Молібдену від температури їх утворення. Як випливає з цих даних, максимальні кількості нітридів Молібдену утворюються при Т=870К. При гетерогенному синтезі нітриди Молібдену є стійкими до Т=1300К. У роботі [16] було встановлено, що утворення метастабільних нітридів Молібдену в сплавах заліза (при відносно низьких температурах та короткочасності процесів) призводить до одержання нітридів, у вузлах кристалічних ґраток яких міститься залізо. У даній роботі в складі нітридів знайшли 0,1-0,2 % Fe, що не могло істотно вплинути на загальну реакцію нітридоутворення.

Разом з тим, результати рентгенофазного аналізу показали, що обраний електроліт і потенціостатичні умови анодного розчинення дозволили виділити з досліджених сталей тільки нітриди Ванадію або Молібдену, тому що на рентгенограмах анодних залишків, крім максимумів цих нітридів, максимумів інших сполук не виявлено.

Власне кажучи, більшість структурних перетворень є результатом хімічних процесів, що протікають у твердому розчині [5]. У зв'язку з цим, реакції утворення нітридів, одержані в цій роботі, слід розглядати як гомогенні, що відбуваються у твердих залізних розчинах. У твердому стані залізо має специфічні кристалічні структури,

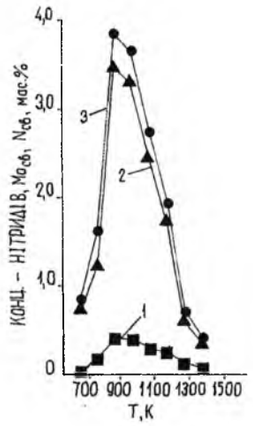


Рис. 3. Залежність концентрації Нітрогену (1) і Молібдену, зв'язаних у нітриди, а також загального вмісту нітридів (3) від температури нітридоутворення протягом 600 хв.

особливостями яких є наявність металевих ґраток з високими координаційними числами. Ванадій і Молібден, що утворюють у сплавах заліза розчини заміщення, у процесі теплового руху, взаємодіючи із сусідами, набувають енергії, достатньої, щоб залишити займані ними вузли та перейти у міжвузлія. Вільний вузол, що утворюється (вакансія), не залишається на місці. Один з остовів атомів, які оточують вакансію, займає її, а його рівноважне положення залишається вакантним. Цей гетеродифузний процес, що здійснюється за вакансійним механізмом, забезпечує перемішування атомів [17]. Атоми Нітрогену в таких сплавах знаходяться у міжвузліях, причому головна причина цього криється не просто в маленьких розмірах атомів Нітрогену (хоча це є важливим), але й у їх специфічній електронній структурі, а також у кілька разів меншій величині енергії спорідненості до електрона у порівнянні з атомами металів. Це може приводити до переходу електронів на незавершені внутрішні оболонки атомів металів та утворення

міцних зв'язків Нітрогену з атомами Ванадію і Молібдену (частково за металічним типом).

Висновки

Досліджено гомогенні твердофазні хімічні реакції утворення нітридів Ванадію і Молібдену у сплавах заліза. Встановлено залежності кількості нітридів, що утворюються, від температури реакції. Максимальна кількість нітридів Ванадію утворюється при Т=1370К, а нітридів Молібдену при Т=870К. Вище цих температур нітриди Ванадію і Молібдену не утворюються, хоча в умовах гетерогенних реакцій вони є стійкими до значно більш високих температур. На відміну від гетерогенних реакцій газоподібного азотування твердих речовин, у досліджених гомогенних умовах Ванадій утворює нітриди тільки кубічної кристалічної модифікації.

Ісаєва Л.Є. – кандидат хімічних наук, доцент;
Лев І. Ю. – доктор технічних наук, професор.

[1] Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган. *Азотированные стали.* Машиностроение, М. 256 с. (1976).
[2] А.П. Гуляев *Коррозионностойкие стали.* Наука, М. 120с. (1982).
[3] *Методы определения и исследования состояния газов в металлах*;. Под. ред. Э.Е. Вайнштейна и А.М. Вассермана. Наука, М. 288с.(1968).
[4] А.М. Вассерман, Л.Л. Кунин Л.Л., Суровой Ю.И. *Определение газов в металах.* Наука, М. Наука, 344 с.(1976).
[5] Х.Дж. Гольдшмидт. // *Сплавы внедрения,* (1). 427 с. (1971).
[6] С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский. *Внутреннее окисление и азотирование сплавов.* Металлургия, М. 199с.(1979).
[7] А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко. *Колориметрический аналіз.* Госхимиздат, М. 408с (1951).
[8] В.В. Степин, Е.В. Силаев, А.М. Плисс и др. *Анализ черных металлов, сплавов и марганцевих руд.* Металлургиздат, М. 502с. (1964).
[9] А.И. Бусев *Аналитическая химия молибдена.* Изд. АН СССР, М. 300с.(1962).
[10] *Практическое руководство по неорганическому аналізу.* В.Ф. Гиллебранд, Г.А., Лендель, Брайт Г.А., Д.И. Гофман. Химия, М. 1016с. (1967).
[11] Л.Е. Исаева, А.М. Грещик, И.Е. Лев. Исследование процесса изолирования нитридов молибдена из сталей // *Вопросы химии и химической технологи.* (2), сс.163-167. (2010).
[12] American Society for Testing Materials: Diffraction Data File. - USA, Philadelphia, 1969. File № 3-907(MoN), № 3–1181 (Mo_2N).
[13] К. Нарита. *Кристаллическая структура неметаллических включений в стали.* Металлургия, М. 191с. (1969).
[14] *Практикум по физической химии.* Под ред. С.В. Горбачева. Высшая школа, М. 554с. (1963).
[15] М.Д. Лютая. Образование нитридов переходных металлов VI группы периодической системы. // *Порошковая металлургия.* (3). сс. 60-66. (1979).
[16] Л.Е. Исаева, И.Е. Лев. Исследование условий образования и выделения из сталей нитридов молибдена, содержащих железо // *Вопросы химии и химической технологии.* (2). сс. 98-101 (2010).
[17] М.А. Криштал. *Диффузионные процессы в железных сплавах.* Металлургиздат, М. с. 277. (1963).

L.Ye. Issaeva, I.Ye. Lev

Homogeneous Chemical Reactions of Some Transitive Metals Nitrides Formation in Iron Alloys

The National Metallurgic Academy of Ukraine, 49600, 4, Gagarin Avenue, Dnipropetrovsk, Ukraine

The homogeneous solid-phase chemical reactions of vanadium and molybdenum nitrides formation in iron alloys had been investigated. Dependence of the quantity of nitrides to be formed on reaction temperature had been ascertained. The maximum quantity of vanadium nitrides is forming near the temperature 1373 K, and the maximum quantity of molybdenum nitrides is forming near the temperature 873 K. Vanadium and molybdenum nitrides are not forming above these temperatures, though under conditions of heterogeneous reactions they are stable till higher temperatures. Under investigated homogeneous conditions vanadium forms nitrides only of cubic crystalline modification.

Key words: nitrides, vanadium, molybdenum, iron alloys, homogeneous reactions.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 378-388

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 378-388

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

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, М.В. Шевчук, Л.В. Туровська

Власні точкові дефекти у плюмбум телуриді на межі області гомогенності

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: goritchok@rambler.ru

Використовуючи метод, що базується на мінімізації термодинамічного потенціалу системи „кристал-пара" як функції концентрації дефектів, в даній роботі розраховано рівноважні концентрації точкових дефектів, вільних носіїв заряду та ступінь відхилення від стехіометрії PbTe в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу (температури відпалу T та тиску пари телуру P_{Te}).Встановлено технологічні умови двотемпературного відпалу при яких формується матеріал n- або p-типу провідності.

Ключові слова: плюмбум телурид, двотемпературний відпал, електричні властивості, точкові дефекти.

Стаття поступила до редакції 11.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Серед вузькощілинних напівпровідників плюмбум телурид і тверді розчини на його основі займають особливе місце. З одного боку, вони мають ряд унікальних фізичних властивостей, що робить їх незамінним об'єктом для модельних досліджень, з іншого – широко застосовуються на практиці, зокрема для виготовлення приймачів і когерентних джерел ІЧ-випромінювання спектрального діапазону 3,0-50,0 мкм [1, 2]. Все це є наслідком нетривіального поєднання властивостей розглядуваного матеріалу. До них відноситься: пряма заборонена зона, величина якої може плавно варіюватись при створенні твердих розчинів, висока ефективність випромінювальної рекомбінації, великі значення статичної діелектричної проникності ($\varepsilon \approx 400$), малі ефективні маси носіїв заряду ($\approx 10^{-2}\, m_0$). В результаті кулонівський потенціал заряджених домішок у PbTe практично повністю екранується і суттєво не впливає на рухливість носіїв заряду.

Плюмбум телурид відноситься до сполук із значною областю гомогенності (рис. 1-2), що дозволяє змінювати в необхідному діапазоні всі основні електрофізичні параметри кристалів. Проте числові значення відхилення складу від стехіометрії з використанням існуючих методів кількісного аналізу не можуть бути визначені з задовільною точністю.

Основні методи дослідження хімічного складу передбачають проведення вимірювань при кімнатних температурах, тоді як дефектна підсистема формується при високих темературах. При використанні низькотемпературних досліджень для побудови лінії солідусу для високих температур виникає потреба в цілому ряді припущень, правомірність яких наперед не очевидна [1].

При встановленні положення лінії солідусу шляхом високотемпературних електрофізичних досліджень синхронних з термічною обробкою кристалів, виникає потреба у використанні для аналізу результатів вимірів цілого ряду зонних та інших параметрів напівпровідника, відносно високотемпературних значень яких немає прямих надійних даних [1].

Таким чином, використання різних методик визначення концентрацій надлишкових компонентів (методи заморожених рівноваг або метод високотемпературних вимірювань, прямий хімічний аналіз або вимірювання ефекту Холла) і зумовлює значний розкид експериментальних даних (рис. 1). Як слідує з аналізу проведеного у [1], найвужча область гомогенності кристалів одержується при використанні традиційних непрямих методів її визначення, коли лінію солідусу будують на основі визначення низькотемпературних значень різних фізичних параметрів кристалів, приведених до деякого рівноважного стану при високих температурах. Найбільш широкою виявляється область гомогенності PbTe визначена шляхом високотемпературних вимірів коефіцієнтів Холла і питомої електропровідності, синхронних з термообробкою. Розбіжність між низькотемпературними та високотемпературними вимірюваннями можна пов'язати з переходом частини надлишкового компоненту у електронейтральний стан, наприклад у преципітати [1]

У даній роботі проведено розрахунок області гомогенності кристалів PbTe, використовуючи метод

термодинамічних потенціалів, що базується на розв'язку системи рівнянь рівноваги у двокомпонентній (Pb та Te) двофазній (кристал-пара) системі. Даний метод має ряд переваг перед традиційно використовуваним методом квазіхімічних реакцій Крегера, оскільки дозволяє коректно враховувати в моделі електронейтральні дефекти та використовувати вироджену статистику [3]. При розрахунку використовували вакансійну модель у аніонній та катіонній підгратках.

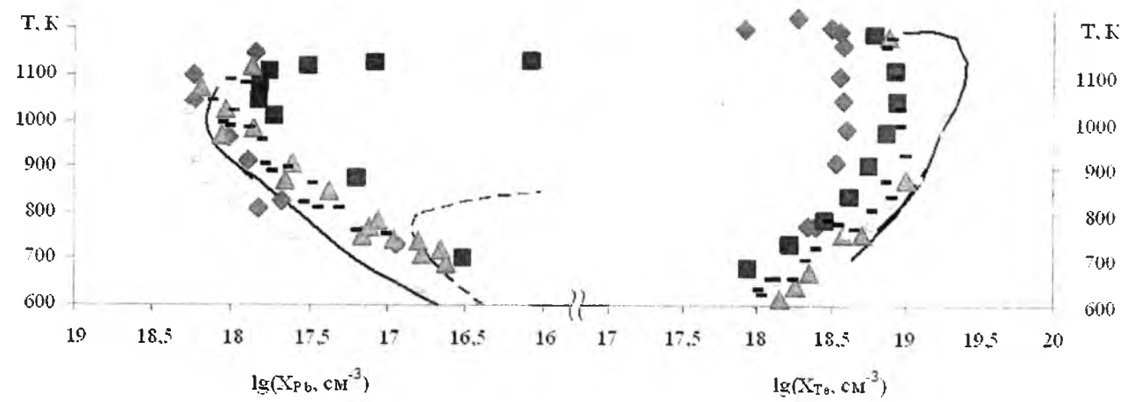
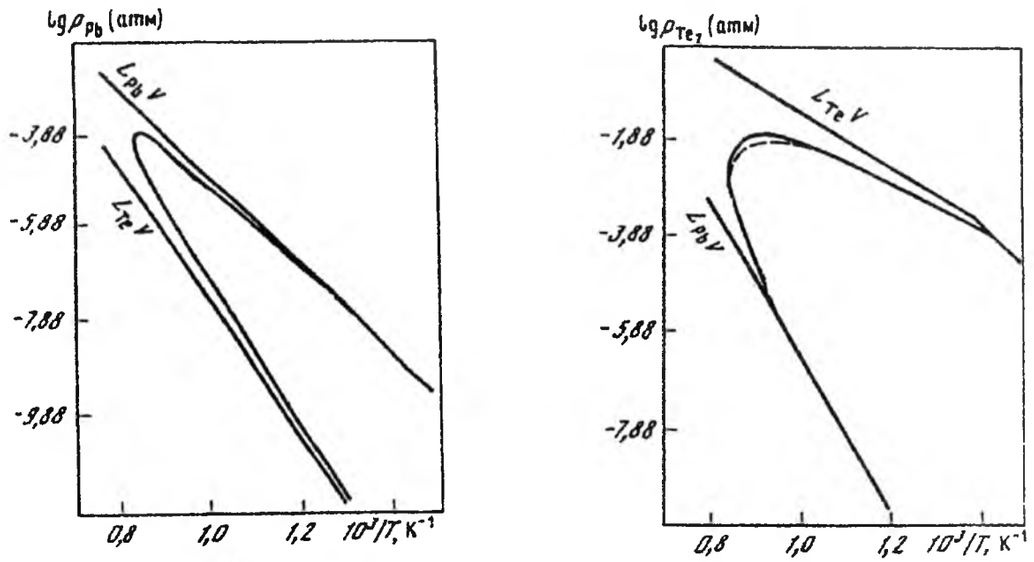


Рис.1. T-X_{Te} діаграма PbTe в області гомогенності сполуки. Криві – розрахунок (суцільна – з врахуванням залежності $m_e^*(n)$, штрихова – без врахування даної залежності), точки – експеримент (♦ – [4], ■ – [5], ▲ – [6], ● – [7], — – [8]).



а) б)

Рис.2. P_{Pb}–T (а) та P_{Te2}–T (б) діаграми PbTe. [9]

I. Особливості фізико-хімічних властивостей

Телурид свинцю кристалізується у стуктурі типу NaCl з параметом гратки a = 6,452 A [10]. Ширина забороненої зони PbTe при $T \approx 0$ K становить ≈ 0.19 eB [1, 2] (0.18 [11], 0.187 [12]), зростає з ростом температури зі швидкістю $4 \cdot 10^{-4}$ eB/K [2, 11-13] і при T = 300 K $E_g = 0.315$ eB [1]. При $T \approx 400$ K ріст ширини забороненої зони припиняється і становить $\approx 0{,}36$ eB [14].

Розрахунок показує, що головні екстремуми електронної та діркової зон у телуриді свинцю розміщені на краю зони Бріллюена у напрямку (111) (точка L) (рис. 3). Аналіз концентраційної та температурної залежностей електричних і оптичних властивостей вказує на існування у PbTe другої валентної зони (зони важких дірок) з відносно великою ефективною масою (точка Σ) (рис. 3). Зона важких дірок вважа-

ється параболічною, а зона легких дірок описується моделлю Кейна [15]. Енергетична щілина між краями важких і легких дірок dE_V при низьких температурах дорівнює ≈ 0,17 еВ [14] і з ростом температури зменшується зі швидкістю $\approx 4\cdot10^{-4}$ еВ/К [6, 16-18] (dE_v(120 K) = 0.12-0.13 еВ [15], dE_v(300 K) = 0.05–0.08 еВ [15]), так що енергетичний проміжок між краями зони провідності і зоною важких дірок залишається незмінним (рис. 4). Таким чином при T>(≈450) К заборонена зона телуриду свинцю стає непрямою. Зростання ролі зони важких дірок при рості температури призводить до росту відносної концентрації важких дірок, внаслідок чого зростає середня ефективна маса дірок [19].

Ефективна маса електронів та легких дірок проявляє залежність як від температури [11] так і від концентрації самих носіїв [20] (рис.5-7). Температурна залежність ефективної маси для легких дірок і електронів може бути описана функцією [11]:

$$m^* = m_0^*\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha} \qquad (1)$$

Для концентраційної залежності ефективної маси електронів у [20] запропоновано вираз:

$$m^* = m_0\left(1+\frac{2\mu}{E_g}\right). \qquad (2)$$

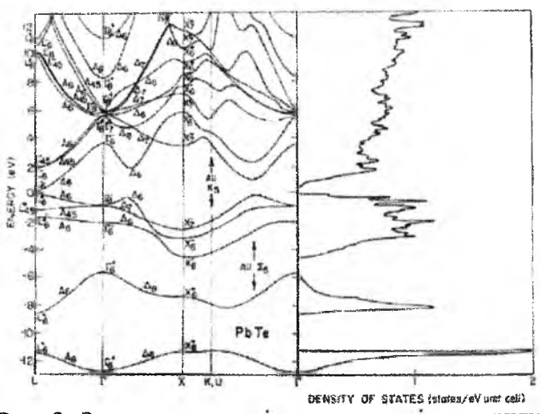


Рис. 3. Зонна структура і густина станів телуриду свинцю обчислені методом псевдопотенціалу [14].

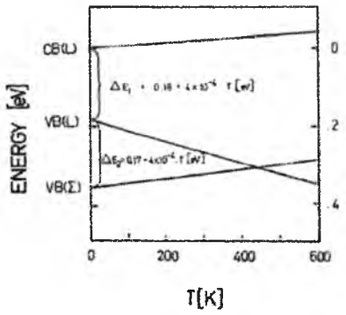


Рис. 4. Температурна залежність енергії дна зони провідності CB(L), стелі валентної зони легких дірок VB(L) та стелі валентної зони важких дірок VB(Σ) у кристалах PbTe [14].

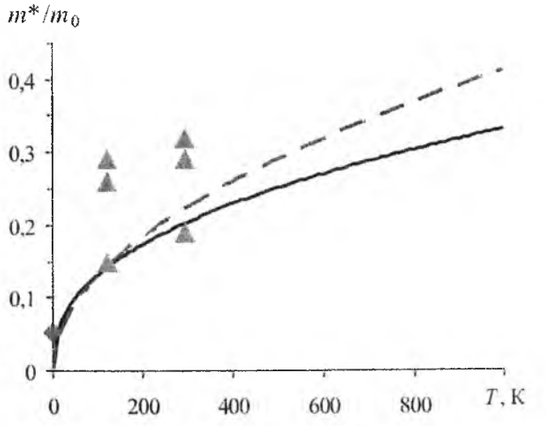


Рис.5. Залежність ефективної маси легких дірок від температури для PbTe. Точки – експеримент (▲ – [15], ♦ – [21]), штрихова крива – апроксимація функцією (1) (T_0 = 100, α = 0.5, m_0^* = 0.13m_0 [22]), суцільна крива – апроксимація функцією (1) (T_0 = 120 K, α = 0.4, m_0^* = 0.142m_0 [11]).

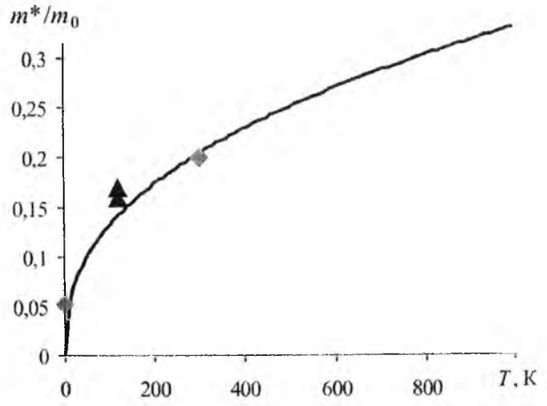


Рис.6. Залежність ефективної маси електронів від температури для PbTe. Точки – експеримент ▲ – [23], ♦ – [21]), крива – апроксимація функцією (1) (T_0 = 120 K, α = 0.4, m_0^* = 0.142m_0 [11]).

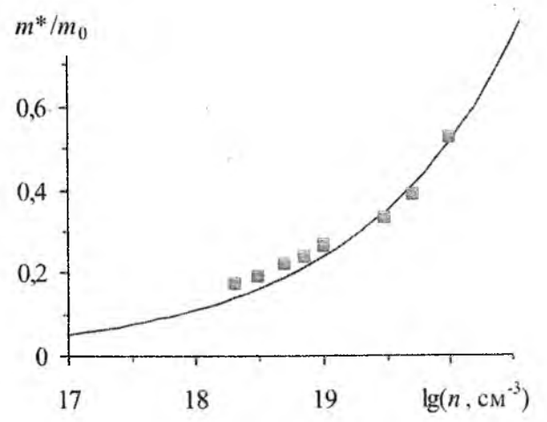


Рис.7. Залежність ефективної маси електронів від їх концентрації для PbTe. Точки – експеримент [20], крива – апроксимація функцією (16).

II. 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 [24]:

$$\mu_i^s = \mu_i^g \qquad (3)$$

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

Хімічний потенціал пари [25]:

$$\mu^g = kT\ln P + \mu_0\,. \qquad (4)$$

Для одноатомного газу Pb:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}))\,.$$

Для двоатомного газу Te_2:

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

m – маса атома або молекули, $I = ml^2$ – момент інерції молекули, l – відстань між ядрами молекули, ν – 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 Гібса представляли у вигляді:

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

де G_0 – енергія Гібса, що не залежить від наявності дефектів, E – енергія утворення дефекту, F_{vib} – 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 підгратках і всіх дефектах у підгратці.

Енергії однократно та двократно йонізованих дефектів визначаються за формулами:

$$E_1 = E_0 - \frac{Z}{|Z|}\varepsilon_1\,;\; E_2 = E_0 - \frac{Z}{|Z|}(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\,,$$

де E_0 – енергія утворення нейтрального дефекту, Z – зарядовий стан дефекту, ε_1, ε_2 – перший та другий рівні йонізації утвореного дефекту.

Зміна вільної коливної енергії кристалу при утворенні дефекту:

$$F_{vib} = \pm\left\{3kT\ln\left(\frac{T_\theta}{T}\right) - kT\right\} + x\cdot 3kT\ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)$$

x – кількість атомів що змінили частоту своїх коливань з ω_0 на ω.

Ентропію визначали за законом Больцмана:

$$S_k = k\ln(\prod W_j) = \sum k\ln(W_j) = \sum S_j\,,$$

де Wj – термодинамічна ймовірність j-ї підгратки.

Для підгратки з кількома різними видами дефектів:

$$W_j = \frac{N_J!}{(N_J - \sum[D])!\prod[D]!}\,,$$

де N_J – концентрація вузлів у яких може утворитися дефект.

Для електронів, легких та важких дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_c - n)!n!}\,,$$

$$W_{p,l} = \frac{N_{V,l}!}{(N_{V,l} - p_l)!p_l!}\,,\quad W_{p,h} = \frac{N_{V,h}!}{(N_{V,h} - p_h)!p_h!}\,,$$

де N_C, $N_{V,l}$, $N_{V,h}$ – густини станів у зоні провідності, зоні легких та важких дірок відповідно.

Концентрації електронів, легких та важких дірок розраховувались за формулами:

$$n = \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} a e^{b\frac{\mu}{kT}}\,,\quad p_l = \left(\frac{2\pi m_{h,l}^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} a e^{-b\frac{\mu+E_{g,l}}{kT}}\,,$$

$$p_h = \left(\frac{2\pi m_{h,h}^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} a e^{-b\frac{\mu+E_{g,h}}{kT}}\,,$$

де коефіцієнти a та b – поправки, що враховують ступінь виродження носіїв і вираховуються чисельно при апроксимації інтеграла Фермі, $E_{g,l}$, – ширина забороненої зони між зоною легких дірок і зоною провідності, $E_{g,h}$ – ширина забороненої зони та між зоною важких дірок і зоною провідності.

Враховуючи, що ефективна маса електронів залежить від їх концентрації за законом (2), та припускаючи, що аналогічна залежність справедлива і для ефективної маси легких дірок, матимемо:

$$n = \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} a e^{b\frac{\mu}{kT}}\left(1+\frac{2\mu}{E_g}\right)^{\frac{3}{2}}\,,$$

$$p_l = \left(\frac{2\pi m_{h,0,l}^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} a e^{-b\frac{\mu+E_{g,l}}{kT}}\left(1+\frac{2\mu}{E_g}\right)^{\frac{3}{2}}\,,$$

$$p_h = \left(\frac{2\pi m_{h,h}^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} a e^{-b\frac{\mu+E_{g,2}}{kT}}\,.$$

Хімічний потенціал електронів μ може бути визначеним з рівняння електронейтральності:

$$\sum Z[D] = \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} a e^{b\frac{\mu}{kT}}\left(1+\frac{2\mu}{E_g}\right)^{\frac{3}{2}} - \left[\left(\frac{2\pi m_{h,0,l}^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} a e^{-b\frac{\mu+E_{g,l}}{kT}}\left(1+\frac{2\mu}{E_{g,l}}\right)^{\frac{3}{2}} - \left(\frac{2\pi m_{h,h}^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} a e^{-b\frac{E_{g,h}+\mu}{kT}}\right].$$

Сумування проводиться по всіх йонізованих дефектах.

У такому вигляді дане рівняння не може бути розвязане аналітично, тому для спрощення цієї задачі експериментальні дані [20] були апроксимовані функцією (рис. 7):

$$\frac{m^*}{m^*_{e,0}} = \alpha n^{\beta} = 0{,}111\cdot 10^{-6}\cdot n^{\frac{1}{3}} \qquad (5)$$

Враховуючи (5):

$$n = a\cdot\left(\frac{2\pi m^*_{e,0}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\left(\alpha\, n^{\frac{1}{3}}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot e^{b\frac{\mu}{kT}}.$$

Або

$$n = \cdot N_c\cdot a\, e^{b\frac{\mu}{kT}},$$

де

$$N_c = a\cdot N^2_{C,0}\cdot\alpha^3\cdot e^{b\frac{\mu}{kT}},\ N_{C,0} = \left(\frac{2\pi m^*_{e,0}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Аналогічно для легких дірок:

$$p_l = N_{v,l}\, a e^{-b\frac{\mu+E_{g,l}}{kT}},$$

де

$$N_{v,l} = a\cdot N^2_{V,0,l}\cdot\alpha^3\cdot e^{-b\frac{\mu+E_{g,l}}{kT}},\ N_{V,0,l} = \left(\frac{2\pi m^*_{h,0,l}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

З врахуванням отриманих виразів повне рівняння електронейтральності:

$$\sum ZD = \alpha^3a^2N^2_{C,0}\, e^{2b\frac{\mu}{kT}} - \left[\begin{array}{l}\alpha^3a^2N^2_{V,0,l}\, e^{-2b\frac{E_{g,l}+\mu}{kT}}\\ +aN_{V,h}\, e^{-b\frac{E_{g,h}+\mu}{kT}}\end{array}\right].$$

Даний вираз можна привести до вигляду:

$$\alpha^3a^2N^2_{C,0}\left(e^{b\frac{\mu}{kT}}\right)^4 - \sum ZD\cdot\left(e^{b\frac{\mu}{kT}}\right)^2$$

$$-aN_{V,h}\, e^{-b\frac{E_{g,h}}{kT}}\left(e^{b\frac{\mu}{kT}}\right)^1 - \alpha^3a^2N^2_{v,0,l}\, e^{-2b\frac{E_{g,l}}{kT}} = 0$$

Отримане рівняння є поліномом четвертого степеня, яке може бути розвязане аналітично для двох частинних випадків: випадку низьких температур (коли визначальними є вплив зони провідності та зони легких дірок) та випадку високих температур (коли визначальними є вплив зони провідності та зони важких дірок).

Так, при низьких температурах, коли впливом зони важких дірок можна знехтувати, рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$\sum ZD = \alpha^3a^2N^2_{C,0}\, e^{2b\frac{\mu}{kT}} - \alpha^3a^2N^2_{V,0,l}\, e^{-2b\frac{E_{g,l}+\mu}{kT}} \qquad (6)$$

Звідки хімічний потенціал електронів:

$$\mu = \frac{1}{2b}\times$$

$$kT\ln\left(\frac{\sum ZD + \sqrt{\left(\sum ZD\right)^2 + 4\alpha^6a^2N^2_{C,0}\cdot N^2_{V,0,l}\, e^{-2b\frac{E_{g,l}}{kT}}}}{2\alpha^3a^2N^2_{C,0}}\right).$$

При високих температурах можна знехтувати впливом зони легких дірок. Тоді рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$\sum ZD = \alpha^3a^2N^2_{C,0}\, e^{2b\frac{\mu}{kT}} - a\cdot N_V\, e^{-b\frac{E_g+\mu}{kT}} \qquad (7)$$

Звідки

$$\mu = \frac{1}{b}\cdot kT\cdot\ln\left(\begin{array}{l}\frac{1}{6}\left\{108B + 12\sqrt{-12A^3+81B^2}\right\}^{\frac{1}{3}}\\ +2A\left\{108B + 12\sqrt{-12A^3+81B^2}\right\}^{-\frac{1}{3}}\end{array}\right),$$

де

$$A = \frac{\sum ZD}{\alpha^3a^2N^2_{C,0}},\ B = \frac{aN_V\, e^{-b\frac{E_g}{kT}}}{\alpha^3a^2N^2_{C,0}}.$$

Отже, враховуючи, що хімічний потенціал дефекту у кристалі визначається як

$$\mu_{D_i} = \frac{\partial G}{\partial D_i}$$

$$= E + F_{vib} + E_c\frac{dn}{dD_i} - E_v\frac{dp}{dD_i} - T\left(\frac{dS_n}{dD_i} + \frac{dS_p}{dD_i} + \frac{dS_k}{dD_i}\right),$$

отримаємо:

для низьких температур –

$$\mu^s_{D_i} = E_i + F_{vib,i} - kT\ln\frac{N-\sum D}{D}$$

$$+\left[\begin{array}{l}n\left\{E_C - kT\left(\ln\frac{N_C-n}{n} - \frac{N_C}{2n}\ln\frac{N_C-n}{N_C}\right)\right\}+\\ p\left\{E_V + kT\left(\ln\frac{N_{V_l}-p}{p} - \frac{N_{V_l}}{2p}\ln\frac{N_{V_l}-p}{N_{V_l}}\right)\right\}\end{array}\right]\cdot\frac{2b}{kT}\cdot\frac{\partial\mu}{\partial D} \qquad (8)$$

для високих температур –

$$\mu^s_{D_i} = E_i + F_{vib,i} - kT\ln\left(\frac{N_j - \sum[D]}{[D]}\right)$$

$$+\left[2n\left(\begin{array}{l}E_C - kT\left(\ln\frac{N_C-n}{n} - \frac{N_C}{2n}\ln\frac{N_C-n}{N_C}\right)+\\ p\left(E_V + kT\left(\ln\frac{N_V-p}{p}\right)\right)\end{array}\right)\right]\cdot\frac{b}{kT}\frac{\partial\mu}{\partial D} \qquad (9)$$

Таким чином для розрахунку рівноважної концентрацій точкових дефектів при двотемпературному відпалі розв'язується система рівнянь типу (3), в якій хімічні потенціали визначаються з рівнянь (4) та (9). Кожне таке рівняння записується для всіх точкових дефектів, що присутні у кристалі. Систему рівнянь розвязували шляхом мінімізації квадратичної функції від нев'язок за допомогою математичного пакету MAPLE.

III. Розрахунок концентрацій точкових дефектів при гартуванні

Для визначення концентрацій точкових дефектів у загартованих кристалах вважалося, що сумана концентрація точкових дефектів одного виду при гартуванні не змінюється, а залишається такою ж, як і при високій температурі:

$$V^0_{Pb} + V^{-1}_{Pb} + V^{-2}_{Pb} = V_{Pb},\quad V^0_{Te} + V^{+1}_{Te} + V^{+2}_{Te} = V_{Te},$$

Проте при низьких температурах змінюється співвідношення між концентраціями різних зарядових станів дефекту одного виду.

За таких умов концентрації вакансій можуть бути визначені використовуючи формули:

$$f^0 = \frac{g_0}{g_0 + g_1\exp\left(\frac{Z}{|Z|}\frac{\varepsilon_1-\mu}{kT}\right) + g_2\exp\left(\frac{Z}{|Z|}\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2-2\mu}{kT}\right)},$$

$$f^1 = \frac{g_1\exp\left(\frac{Z}{|Z|}\frac{\varepsilon_1-\mu}{kT}\right)}{g_0 + g_1\exp\left(\frac{Z}{|Z|}\frac{\varepsilon_1-\mu}{kT}\right) + g_2\exp\left(\frac{Z}{|Z|}\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2-2\mu}{kT}\right)},$$

$$f^2 = \frac{g_2\exp\left(\frac{Z}{|Z|}\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2-2\mu}{kT}\right)}{g_0 + g_1\exp\left(\frac{Z}{|Z|}\frac{\varepsilon_1-\mu}{kT}\right) + g_2\exp\left(\frac{Z}{|Z|}\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2-2\mu}{kT}\right)}.$$

Тут g_0, g_1, g_2 та ε_0, ε_1, ε_2 – фактор виродження та енергетичне положення рівня нейтрального, однократно та двократно йонізованого дефекту. Тоді концентрації дефектів:

$$V^0_{Te} = V_{Te}\cdot f^0,\qquad V^{+1}_{Te} = V_{Te}\cdot f^1,\qquad V^{+2}_{Te} = V_{Te}\cdot f^2 \qquad (10)$$

Аналогічно для вакансій металу:

$$V^0_{Pb} = V_{Pb}\cdot f^0,\ V^{-1}_{Pb} = V_{Pb}\cdot f^1,\qquad V^{-2}_{Pb} = V_{Pb}\cdot f^2 \qquad (11)$$

Використовуючи рівняння (10) та (11), а також рівняння електронейтральності для випадку низьких температур у вигляді (6) отримаємо систему рівнянь для визначення концентрацій дефектів та хімічного потенціалу електронів, використовуючи який легко визначити концентрації вільних електронів та дірок.

IV. Енергії утворення та йонізації точкових дефектів

Енергії йонізації дефектів приймались рівними значенням отриманим у [26]. Зокрема, у [26] встановлено, що положення рівнів заселеності вакансій визначаються міжелектронною взаємодією. Остання враховувалась у рамках обмеженого наближення Хартрі-Фока. Виявилось, що міжелектронна взаємодія сильно трансформує раніше запропоновану модель Паради і Пратта [27]. Так, наприклад, V_{Pb} у PbTe приводить до виникнення енергетичного рівня у забороненій зоні, який відсутній в одноелектронній теорії. Незначною варіацією параметрів моделі можна добитися точного співпадання рівня заселеності вакансії свинцю з відомим експериментальним значенням на 75 меВ нижче зони провідності телуриду свинцю [26]. Експеримент також вказує на акцепторний характер цього рівня [26].

Основний результат розрахунку, проведеного у [26] без підгоночних параметрів, полягає в тому, що він передбачає існування рівнів перезарядки вакансій в A^4B^6 поблизу країв дозволених зон.

Визначений у роботі рівень $E_C - 0{,}075$ еВ відповідає переходу V_{Pb} з однократного в двократний акцепторний стан, а рівень $E_C + \approx 0{,}2$ еВ – переходу V_{Te} з однократного в двократний донорний стан. Рівні нейтральних станів вакансії металу $E_V - \approx 0{,}8$ еВ і вакансії халькогену $E_C + \approx 0{,}7$ еВ лежать далеко від країв забороненої зони.

Варто зазначити, що у роботі [13] методом низькотемпературної калориметричної спектроскопії в полікристалічних зразках n-PbTe з незначним ($\approx 0{,}1$ ат %) надлишком свинцю виявлена δ-подібна особливість у густині станів зони провідності, інтерпретована як вузька ($\approx 0{,}01$ еВ) смуга резонансних станів, пов'язаних з вакансійними дефектами у аніонній підгратці досліджуваних зразків. Оцінка енергетичного положення вакансійного рівня над краєм зони провідності на основі даних про залежність $\varepsilon_F(n)$ для PbTe при $T = 77$ К дає величину $\varepsilon_1(V_{Te}) = 165\pm15$ меВ, що добре узгоджується з результатами розрахунку [26].

При розрахунку концентрацій точкових дефектів, вважали, що з ростом температури енергія йонізації дефекту зростає пропорційно збільшенню відстані між зоною провідності та зоною легких дірок.

Енергії утворення точкових дефектів були прийняті рівними значенням отриманим у роботі [28] ($E_0(V_{Pb}) = 2.48$ еВ, $E_0(V_{Te}) = 1.94$ еВ), які водночас є близькими до значень отриманих у [29]($E_0(V_{Pb}) = 2.187$ еВ, $E_0(V_{Te}) = 2.135$ еВ). Проте, такий вибір не дозволив кількісно правильно пояснити експериментальні дані. Тому значення енергій утворення вважали варіаційним параметром. Також варіаційними параметрами вважали зміни частот коливань атомів в околі дефектів, оптимальні значення яких приведені у табл. 1.

Таблиця 1

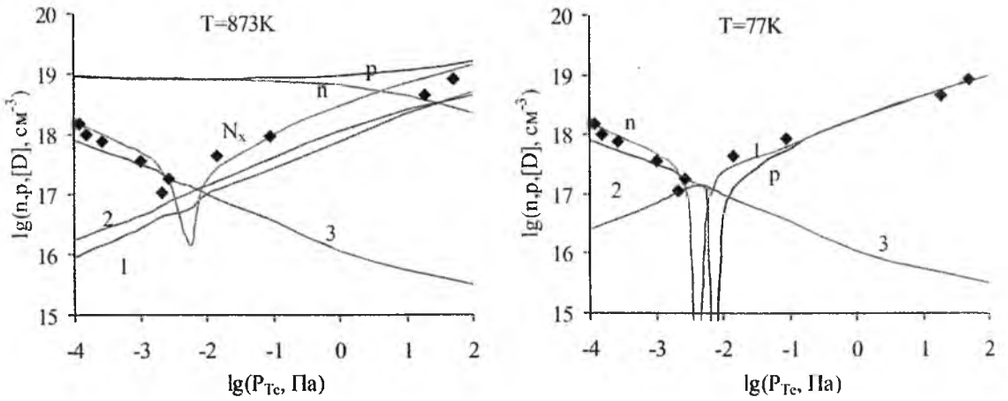
Енергетичні параметри точкових дефектів у кристаллах PbTe

	V_{Pb}	V_{Te}
E_0, еВ	4,18	3,19
ε_1, еВ [26]	E_C-0,075	E_C+0,165
ε_2, еВ [26]	E_V-0,8	E_C+0,7
x	6	6
ω/ω_0	2,90	4,00

Таблиця 2

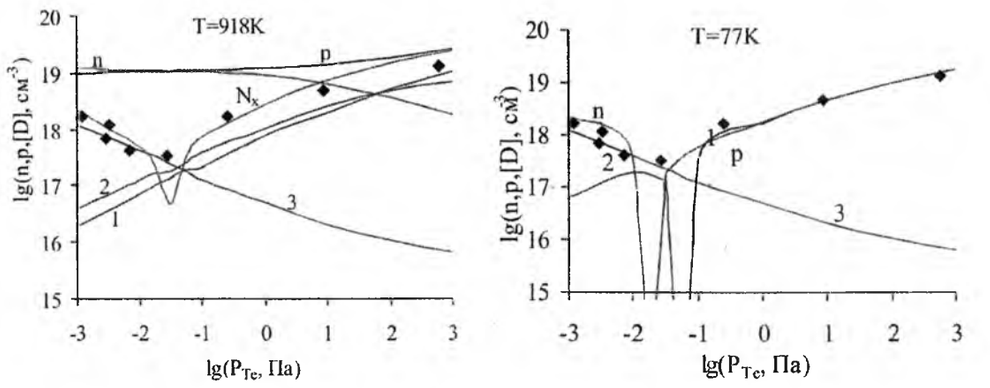
Основні параметри кристалів PbTe

Параметр	Значення	Література
Внутрішня частота коливань молекули Te_2	$0{,}625102\cdot10^{13}$ с$^{-1}$	[31]
Відстань між ядрами у молекулі Te_2	$2{,}59\cdot10^{-10}$ м	[31]
Константа $K = P_{Te_2}^{1/2}P_{Pb}$	$K = 10^{(-17720/T+9.54)}\cdot(101325)^{3/2}$, Па$^{3/2}$	[9]
E_g(0<T<300), еВ	$0.18+4\cdot10^{-4}\cdot T$	[7]
E_g(T>400), еВ	0.38	[17]
Ефективна маса електронів	$0.142\cdot m_0\cdot(T/120)^{0.4}$	[7]
Ефективна маса дірок легких	$0.142\cdot m_0\cdot(T/120)^{0.4}$	[7]
Ефективна маса дірок важких	$1.10\cdot m_0$	[16]
Температура Дебая	$T_0 = 125$ К	[10]



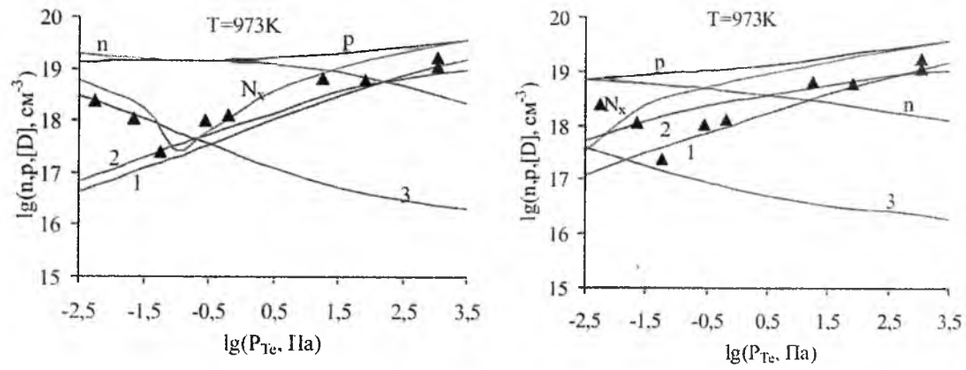
а) б)

Рис. 8. Залежність концентрації електронів n, дірок p, холлівської концентрації N_x і точкових дефектів [D] (1 – V_{Pb}^{-1}; 2 – V_{Pb}^{-2}; 3 – V_{Te}^{+2}.) у PbTe від тиску пари телуру P_{Te} при двотемпературному відпалі за температури T = 873 К (а) та після гартування T= 77 К (б). Криві – розрахунок, точки – експеримент [7].



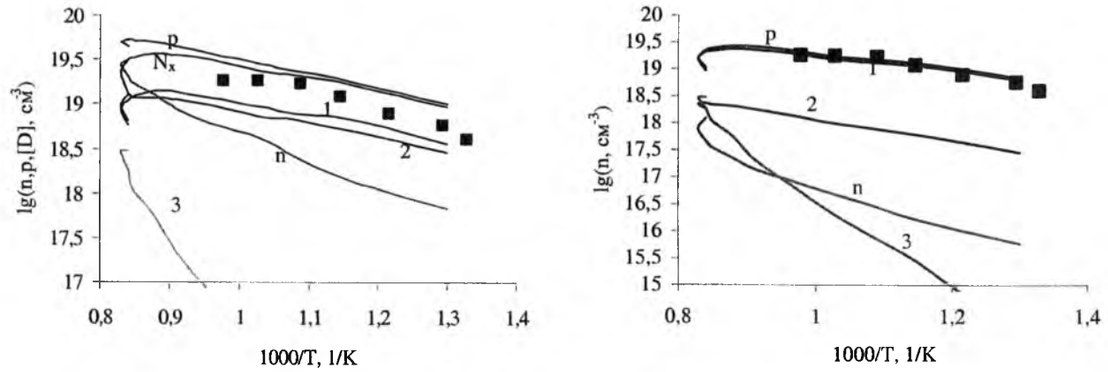
а) б)

Рис. 9. Залежність концентрації електронів n, дірок p, холлівської концентрації N_x і точкових дефектів [D] (1 – V_{Pb}^{-1}; 2 – V_{Pb}^{-2}; 3 – V_{Te}^{+2}.) у PbTe від тиску пари телуру P_{Te} при двотемпературному відпалі за температури T = 918 К (а) та після гартування T= 77 К (б). Криві – розрахунок, точки – експеримент [7].



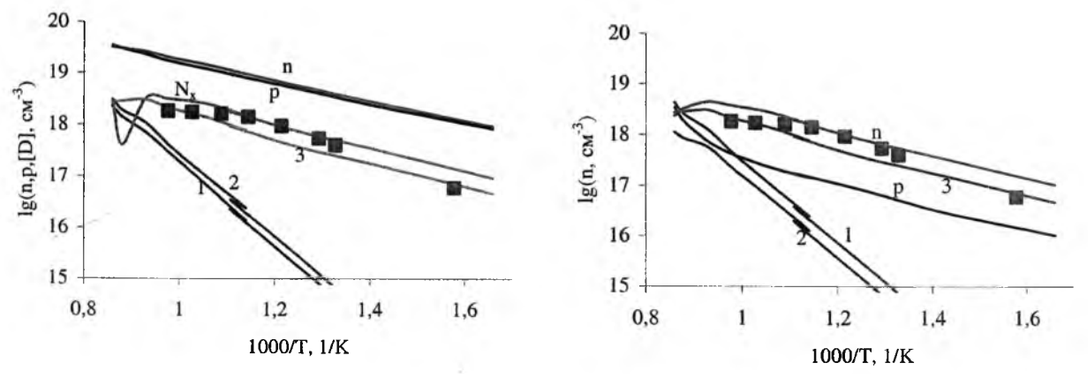
а) б)

Рис. 10. Залежності концентрації електронів n, дірок p, холлівської концентрації N_x і точкових дефектів [D] (1 – V_{Pb}^{-1}; 2 – V_{Pb}^{-2}; 3 – V_{Te}^{+2}) у PbTe від тиску пари телуру P_{Te} при двотемпературному відпалі за температури T = 973 К, отримані з врахуванням (а) та неврахуванням (б) залежності $m_e^*(n)$. Криві – розрахунок, точки – експеримент [7].



а) б)

Рис. 11. Залежність концентрації електронів n, дірок p, холлівської концентрації N_x і точкових дефектів [D] (1 – V_{Pb}^{-1}; 2 – V_{Pb}^{-2}; 3 – V_{Te}^{+2}.) у PbTe від температури відпалу T при максимальному тиску пари телуру P_{Te} в умовах високотемпературної рівноваги (а) та після гартування (б). Криві – розрахунок, точки – експеримент [7].



а) б)

Рис. 12. Залежність концентрації електронів n, дірок p, холлівської концентрації N_x і точкових дефектів [D] (1 – V_{Pb}^{-1}; 2 – V_{Pb}^{-2}; 3 – V_{Te}^{+2}.) у PbTe від температури відпалу T при максимальному тиску пари свинцю в умовах високотемпературної рівноваги (а) та після гартування (б). Криві – розрахунок, точки – експеримент [7].

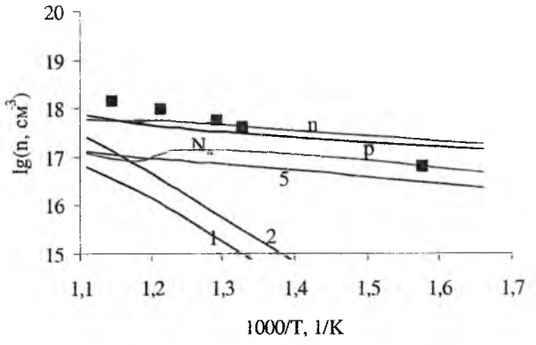


Рис. 13. Залежність концентрації електронів n, дірок p, холлівської концентрації N_x і точкових дефектів [D] (1 – V_{Pb}^{-1}; 2 – V_{Pb}^{-2}; 3 – V_{Te}^{+2}.) у загартованих кристалах PbTe від температури відпалу T при максимальному тиску пари свинцю, розраховані без врахування залежності $m_e^*(n)$. Криві – розрахунок, точки – експеримент [7].

V. Обговорення результатів дослідження

Розраховані концентрації точкових дефектів в залежності від температури відпалу T та парціального тиску пари телуру P_{Te} представлені на рисунках (1, 8-13). Параметри, що при цьому використовувались наведено у табл. 2. Як видно, теоретично визначені концентрації вільних носіїв задовільно описують експериментальні дані. Для порівняння, на рис. 10. приведено залежності концентрацій дефектів, вільних електронів і дорок від тиску пари телуру розразовані з використанням моделі у якій не враховано концентраційну залежність ефективної маси електронів $m_e^*(n)$. Видно, що в цьому випадку концентрації донорних дефектів та вільних електронів є нижчими, аніж при використанні моделі в якій ця залежність врахована. З аналізу рис.13. та рис.1. також можна побачити, що без врахування залежності $m_e^*(n)$ не вдається правильно описати температурну зміну концентрації вільних носіїв та температурний хід лінії солідус з боку надлишку свинцю.

Згідно проведеного розрахунку, якщо не враховувати гартування, в матеріалі насиченому свинцем домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії телуру (V_{Te}^{2+}), а насиченому телуром – однократно і двократно йонізовані вакансії плюмбуму (V_{Pb}^{-}, V_{Pb}^{2-}). При фіксованому значенні температури відпалу із зростанням тиску пари телуру концентрація двократно заряджених вакансій плюмбуму росте швидше ніж однократно заряджених вакансій, таким чином, що в околі n-p-переходу домінуючими є V_{Pb}^{2-}, а при максимальному тиску пари телуру – V_{Pb}^{-} (рис.8а, рис.9а).

При розрахунку з врахуванням гартування у матеріалі насиченому свинцем домінуючим дефектом залишається, двократно йонізована вакансія телуру. Проте при насиченні телуром домінуючим є тільки однократно йонізовані вакансії плюмбуму, які в області p-n-переходу різко змінюються двократно йонізованими (рис. 8б, рис. 9б). Таким чином, оскільки домінуючим акцептором у загартованому p-PbTe є тільки однократно йонізовані вакансії, це змінює, у порівнянні з моделлю що не враховує гартування, нахил баричних залежностей, що покращує кореляцію розрахункових кривих з експериментальними даними.

Зрозуміло, що запропонована модель гартування, не може пояснити відмінні значення ширини області гомогенності при високотемпературних вимірюваннях і при вимірюваннях проведених на загартованих кристалах [1]. Проте, запропонована модель дозволяє чітко визначати тип і зарядовий стан дефектів після гартування, що має велике практичне значення.

Концентрації нейтральних вакансій плюмбуму та нейтральних і однократно йонізованих вакансій телуру є набагато меншими аніж концентрації вище перелічених дефектів, через що на графіку їх залежності не приведені. Варто зазначити, що за умови справедливості прийнятої моделі розташування енергетичних рівнів вакансій, для того щоб концентрації нейтральних дефектів були співмірними з концентраціями йонізованих, необхідно щоб рівень Фермі знаходився глибоко у дозволених зонах: E_V–≈0,8 еВ – для вакансії свинцю, E_C+≈0,7 еВ – для вакансії телуру. Оскільки досягнути такого виродження практично неможливо, то при розрахунку дефектної підсистеми можна використовувати моделі, що не враховують нейтральних дефектів.

Отримані при моделюванні більші значення енергій утворення дефектів, у порівнянні з літературними даними, можуть бути пояснені особливостями електронної підсистеми кристалів телуриду свинцю, що не завжди вдається врахувати при розрахунках. Так зокрема, прості моделі на зразок [28], що використовувались при обчисленні енергій утворення вакансій, не враховують спін-орбітальної взаємодії, яка є суттєвою у кристалах PbTe [30]. Також при розрахунках не враховано деформацій гратки в околі дефектів, зумовлених ефектом Яна-Тейлора [1, 26], що також може суттєво (на кілька десятих електронвольт) змінити енергію утворення йонізованих дефектів.

Проте, варто зазначити, що запропонована модель досить точно описує дані холлівських

вимірювань та температурну залежність лінії солідус з боку надлишку свинцю та телуру, що може бути підтвердженням її адекватності.

Висновки

1. На основі кристалохімічної моделі дефектної підсистеми плюмбум телуриду, яка враховує вакансії у аніонній та катіонній підгратках кожна з яких може знаходитись у трьох зарядових станах (нейтральний, однократно або двократно зарядженa) розраховано залежності концентрацій точкових дефектів, вільних носіїв заряду та ступінь відхилення від стехіометрії у кристалах PbTe в залежності від технологічних параметрів двотемпературного відпалу – температури відпалу T та тиску пари телуру P_{Te}.
2. Показано, що максимальне розраховане значення відхилення від стехіометрії на боці надлишку плюмбуму становить $dX_{Pb} \approx 1{,}4 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ при T = 1013 K, а на боці надлишку телуру – $dX_{Te} \approx 2{,}5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ при T = 1132 K, що добре узгоджується з відомими на сьогодні літературними даними.
3. Встановлено, що у відпалених та загартованих кристалах з надлишком свинцю домінуючими дефектами є двократно іонізовані вакансії телуру (V_{Te}^{2+}), а надлишком телуру – однократно йонізовані вакансії плюмбуму (V_{Pb}^{-}).
4. Показано, що для якісно правильного пояснення експериментальних залежностей холівської концентрації та ступеня відхилення від стехіометрії необхідним є врахування у моделі температурної і концентраційної залежностей ефективних мас електронів та легких дірок.
5. Теоретично розраховані концентрації вільних носіїв струму у кристалах PbTe задовільно узгоджуються із даними холлівських вимірювань у широкому інтервалі технологічних параметрів, що свідчить про адекватність запропонованої моделі точкових дефектів.

Робота виконана за державним замовленням МОН України (М/86-2010), державний реєстраційний номер 0110U007675.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік АНВШ України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Горічок І.В. – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;
Шевчук М.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Туровська Л.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

[1] Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца. // ФТП. – 1997. –Т. 31. № 2. – С. 1692-1713.
[2] Кайданов В.И., Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ // Успехи физических наук. – 1985. – Т.145, Вып.1. – С.51-86.
[3] Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И. Самокомпенсация электрически активних примесей собственными дефектами в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // ФТП, – 1994. – Т. 28, № 3. – С. 369-393.
[4] Popov Yu.M.. Stoishiometry in crystal compounds and its influence on their physical properties // Proceedings of the Lebedev Physics institute Fcademy of sciences of the USSR. Series editor N.G.Basov. V. 177., – New York: Commak, 1988. – 530 p.
[5] Wagner J.W., Willardson R.K.. Growth of Pb1-xSnxTe single crystals from nonstoichiometric melts // Transactions of the metallurgical society of AIME. – 1969. – V. 245. – P. 461-464.
[6] Alchalabi K.. Eingenschaften und Anwendung epitaktisher IV-VI Schichten. Abhandlung zur Erlangung des Titels Doctor der naturwissenschaften der Eidgenossischen technischen hochschule Zurich. 1968.
[7] Чеснокова Д.Б., Камчатка М.И.. Моделирование процессов дефектообразования и свойства халькогенидов свинца. // НМ. – 2001. – Т.37, № 2. –С. 157-164.
[8] Muhlberg M.. Phase Diagrams for Crystal Growth // Crystal growth technology. – 2008.
[9] Зломанов В. П., Новоселова А. В.. P-T-x-диаграммы состояния системы металл-халькоген. М.: Наука, 1987, - 208 с.
[10] Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галущак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д., Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. – Івано-Франківськ: Плай, 1999, - 164 с.
[11] Чеснокова Д.Б., Камчатка М.И.. Моделирование процессов дефектообразования и свойства халькогенидов свинца. // НМ. – 2001. – Т.37, № 2. –С. 157-164.
[12] Немов С.А., Равич Ю.И. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности // Успехи физических наук. – 1998. – Т.168, №8. – С. 817-842.
[13] Черник И.А., Березин А.В., Лыков С.Н.. Сабо Е.П., Титаренко Ю.Д.. Прямое наблюдение резонансных состояний, связанных с вакансионнными дефектами в халькогенной подрешетке PbTe // Письма в ЖЭТФ. –1988. – Т.48, в.10. – с.550-553.

[14] Matsushita Y.. Superconductivity and mixed valency in thallium-doped lead telluride // Dissertation submitted to the department of materials science and engineering and the committee on graduate studies of Stanford university in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. 2007. -164 c.
[15] Смирнов И.К., Уханов Ю.И.. Исследование валентной зоны теллурида свинца по данным отражения в инфракрасной области спектра // ФТП. – 1969. – Т.3. №12. – С. 1833-1836.
[16] Виноградова М.И., Тамарченко В.И., Прокофьева Л.В.. Параметры сложной валентной зоны и особенности проводимости в p-PbTe // ФТП. – 1975. – Т.9, №3. – С. 483-487.
[17] Грузинов Б.Ф., Драбкин И.А., Захарюгина Г.Ф., Матвеенко А.В., Нельсон И.В.. Положение уровня Ферми в сплавах PbTe, легированных примесью In, в области высоких температур. // ФТП. –1979. – Т.13. №2. –С. 330-334.
[18] Прокофьева Л.В., Пшенай-Северин Д.А., Константинов П.П., Шабалдин А.А.. Электронный спектр и рассеяние носителей тока в PbTe:Na+Te //ФТП. – 2009. – Т. 43, № 9. – С. 1195-1198.
[19] Ахмедова Г.А., Багиева Г.З., Мустафаев Н.Б., Агаев З.Ф.. Термоэлектрические свойства PbTe легированного таллием. // Fizika. – 2007. – CILD XIII № 1-2. С 157-159.
[20] Дубровская И.Н., Равич Ю.И.. Исследование непараболичности зоны проводимости PbTe методом измерения термоэдс в сильном магнитном поле. // ФТТ. – 1966. –Т.8, № 5. –С. 1455-1460.
[21] Равич Ю.Н., Ефимова В.А., Смирнова В.А.. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968, - 384 с.
[22] А.Н.Вейс, В.И.Кайданов, Р.Ю.Крупицкая, Р.Б.Мельник, С.А.Немов. Особенности эффекта Холла и спектров коэффициента поглощения в сильно компенсированных образцах халькогенидов свинца // ФТП. – 1980. – Т.14, №12. – С.2349-2356.
[23] А.А.Аверкин, В.И.Кайданов, Р.Б.Мельник. О природе рпимесных состояний индия в теллуриде свинца. // ФТП. – 1971. – Т.5, №1. – С.91-95.
[24] Семенченко В. К., Избранные главы теоретической физики, М.: Просвещение, 1966, - 396 с.
[25] Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш., Термодинамика, статистическая физики и кинетика. М.: Наука, 1972, - 400 с.
[26] Панкратов О.А., Поваров П.П. Многоэлектронные эффекты и зарядовые состояния вакансий в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // ФТТ. – 1988. – Т.30, №3. – С.880-882.
[27] Parada N.J., Pratt G.W. New Model for Vacancy States in PbTe. // Phys. Rev. Lett. - 1969. - V. 22, № 5. - P. 180-182.
[28] Прокопів В.В., Горічок І.В. Юрчишин Л.Д.. Енергії утворення мономвакансій у кристалах A^3B^5 та A^4B^6 // Фізика і хімія твердого тіла, – 2010. – Т. 11, № 4. – С.849-852.
[29] Khang H., Mahanti S.D., Puru J.. Theoretical study of deep-defect states in bulk PbTe and in thin films // Phys. Rev., – 2007. –B 76. –P. 115432-1–115432-18.
[30] Волков Б.А., Панкратов О.А., Сазонов А.В.. ФТП, 16(10) (1982) 1734-1742.
[31] Крегер Ф.. Химия несовершенных кристаллов, М.: Мир, 1972, - 640 с.

D.M. Freik, I.V. Gorichok, M.V. Shevchuk, L.V. Turovska

Native Point Defects in Lead Telluride on the Edge of the Field Homogeneity

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

Using a method based on minimizing the thermodynamic potential of "crystal-pair" as a function of the concentration of defects in this study calculated the equilibrium concentration of point defects, free charge carriers and the degree of deviation from stoichiometric PbTe depending on technological factors two-temperature annealing (annealing temperature T and vapor pressure of tellurium P_{Te}). The technological conditions of annealing in which material is formed by n-or p-type conductivity there are established.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 389-394

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 389-394

ISSN 1729-4428

А.А. Ащеулов, О.М. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Білинський-Слотило

Особливості хімічного зв'язку телуру

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 58000, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, Україна, e-mail: manykto@rambler.ru

Методами теорії пружності і динаміки кристалічної гратки встановлено особливості формування хімічного зв'язку телуру та показана можливість їх застосування для вирішення технологічних проблем.

Ключові слова: Телур, математичні моделі, хімічний зв'язок, силові постійні, характеристичні частоти, пружні модулі.

Стаття поступила до редакції 15.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Сучасні наука і техніка пред'являють зростаючі вимоги до матеріалів на основі телуру, що знаходять широке застосування в опто-, фото-, термо-, сенсорній та квантовій областях електроніки [1 - 3]. У міру підвищення його чистоти і ступеня структурної досконалості виявляються нові властивості, що розширюють масштаби і специфіку використання як самого елемента, так і сполук на його основі. Однак, для створення нових матеріалів із заданими властивостями необхідна інформація про технологічні параметри з урахуванням природи хімічного зв'язку.

Тому метою цієї роботи є проведення комплексних досліджень формування хімічного зв'язку телуру. Для вирішення поставленої задачі необхідно побудувати модель хімічного зв'язку, розрахувати силові постійні, характеристичні частоти та температури хімічних зв'язків, що визначають необхідні властивості створюваних матеріалів на основі телуру.

I. Кристалічна структура і модель хімічного зв'язку телуру

Встановлено [1], що параметри гратки телуру *a=4,457 Å*, *c=5,929 Å*, при *c/a=1,33* і найменші відстані між атомами *3,7919 Å* і *2,8775 Å*. Координаційне число *K = 12*. Відомо також кілька фазових переходів у Te при накладанні зовнішнього тиску, перший з яких відбувається при тиску *15-20*, другий - при *42-45 кбар*. При *15 кбар* в ньому спостерігається фазове перетворення ланцюжкової структури *A8* в шарувату *A7*. У цій фазі атом телуру має три найближчі сусіда на відстані *2,87 Å*, три наступні - на відстані *3,48 Å* і шість на відстані *4,208 Å*. Структурна модифікація телуру, стійка при тисках вище *45 кбар*, не встановлена.

Коректне врахування всіх перерахованих факторів проводилось шляхом розв'язання оберненої задачі: за експериментальними даними параметрів гратки і найменших міжатомних відстаней [1], встановлювалися координати атомів елементарної комірки телуру. Результати розрахунків приведено в табл. 1, а позначення атомів представлені на рис. 1.

Чисельні значення координат наведені в декартовій системі координат; початок відліку поєднано з центром елементарної комірки. Ці результати дали можливість провести розрахунки просторових кутів між напрямками зв'язків телуру. Як випливає з цих даних хімічні зв'язки поділяються на п'ять груп, відповідно міжатомним відстаням:

$\varphi_1(R_{01''}=2,8938$ Å$)$; $\varphi_2(R_{01'}=3,9627$ Å$)$; $\varphi_3(R_{1''1}=3,9697$ Å$)$; $\varphi_4(R_{1'1}=4,316$ Å$)$; $\varphi_5(R_{01}=4,457$ Å$)$.

Ця особливість визначається одночасним проявом ковалентного та металевого хімічного зв'язку. Існує кілька підходів до трактування металевого зв'язку. Один з них пов'язаний з представленням про резонанс валентних зв'язків [2], згідно з яким щільні гексагональні структури утворюються в результаті перекриття зовнішніх сферичних *s* - оболонок атомів і стабілізуються *d*-орбіталями. Внаслідок цього металеві зв'язки щільноупакованих структур мають змішану *s*- і *d*-симетрію.

Аналіз отриманих результатів показує, що в наближенні найближчих сусідів у телурі ми маємо п'ять нееквівалентних сімейств хімічних зв'язків, котрі переходять одне в одне під дією елементів симетрії зв'язків, що проявляється як на фізичних властивостях, так і технологічних особливостях отримання матеріалів на його основі.

Таблиця 1

Координати атомів в елементарній комірці телуру

Te	*x*	*y*	*z*	*Te*	*x*	*y*	*z*
1	0	4,457	0	1’	1,097	1,9	3,3
2	3,86	2,2285	0	2’	1,097	-1,9	3,3
3	3,86	-2,2285	0	3’	-2,1939	0	3,3
4	0	-4,457	0	1’’	-0,8083	1,4	-2,4
5	-3,86	-2,2285	0	2’’	1,6166	0	-2,4
6	-3,86	2,2285	0	3’’	-0,8083	-1,4	-2,4

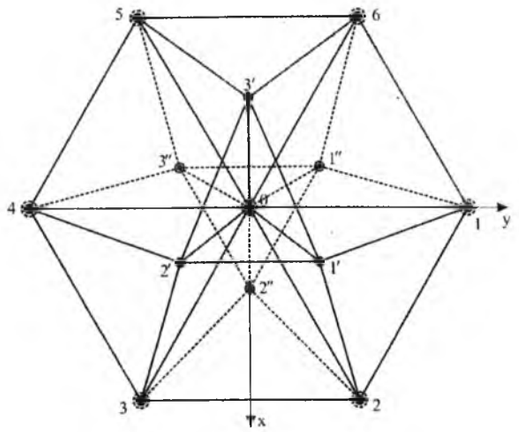


Рис. 1. Проекція елементарної комірки на площину *XУ* (вид вздовж осі C_6). Номери в площині *XУ* 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 позначають атоми, що знаходяться на відстані постійної гратки $a = 4{,}457$ Å; 1 ', 2', 3 '- атоми, що знаходяться вище площини *XУ* ($z = 3{,}3$ Å, що відповідає відстані $R' = 3{,}9627$ Å); 1", 2", 3"- атоми, які знаходяться нижче площини *XУ* ($z = -2{,}4$ Å, що відповідає відстані $R'' = 2{,}8938$ Å від центрального атома).

II. Силові та енергетичні параметри телуру

При вивченні твердофазних перетворень особливий інтерес викликають структурні зміни в сплавах при нагріванні вище критичної і охолодженні до субкритичної температур. Це дає можливість наблизиться до вирішення проблеми теоретичного опису процесів плавлення і кристалізації з позицій хімічного зв'язку.

Різні підходи, використані при аналізі цих процесів [4], є напівфеноменологічними. Формування основ мікроскопічної теорії виявило необхідність в розширенні бази наявних теоретичних розробок кількісними розрахунками, проведеними методами теорії хімічного зв'язку.

Першим етапом такого підходу було знаходження взаємозв'язку між теоріями пружності [5] і гратки [6] шляхом проведення співставлення відповідних рівнянь руху.

Теорія пружності розглядає кристал як континуум з постійною густиною ρ. Його стан описується векторним полем зміщень $S(k, t)$, що задає зміщення в момент t деякої точки, котра має в рівновазі координату R. Деформація континууму в кожній точці описується симетричним тензором деформації ε_{mn}:

$$\varepsilon_{mn} = \frac{1}{2}\left(S_{m/n} + S_{n/m}\right), \qquad (1)$$

де $S_{m/n} = \partial S_m / \partial x_n$ характеризує зміну компонент вектора зміщення. Співвідношення між напруженнями і деформаціями, згідно [5], виражається тензором четвертого рангу σ_{ik}:

$$\sigma_{ik} = \sum_{m,n} C_{ik,mn}\, \varepsilon_{mn}, \qquad (2)$$

де $C_{ik,mn}$ – тензор пружних постійних.

Рівняння руху теорії пружності виходить з умови рівності сил інерції та сил, заданих напруженнями:

$$\rho\ddot{S}_i = \Sigma C_{ik,mn} S_{m/nk}\,. \qquad (3)$$

Отримане рівняння руху порівнюється з рівнянням руху в теорії гратки, яке згідно [7] може бути записане у вигляді:

$$M\ddot{S}_i^m = -\sum_{m,k} \Phi_{ik}^{mn} S_i^n\,, \qquad (4)$$

де $\Phi_{ik}^{mn} = \left.\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i^m \partial x_k^n}\right|_{R=R_0}$ –

сила, що діє на атом m у напрямку (i), коли атом n зміщений на відстань S в напрямку k, в той час, як всі інші атоми перебувають у стані рівноваги $R = R_0$.

Замінюючи в (4) S_i^m полем зміщень $S_i(R,t)$ [6]

$$S_i^m = S\left(\bar{\bar{A}}m, t\right), \qquad (5)$$

де $\bar{\bar{A}}$ - матриця, що задає положення ядра в гратці, та розклавши S_k^n в ряд біля точки $R = \bar{\bar{A}}m$, отримаємо рівняння (4) у наступному вигляді:

$$M\ddot{S}_i = -\sum_{hk} \Phi_{ik}^h S_k + \sum_{hkm} \Phi_{ik}^h \left(\bar{\bar{A}}h\right)_m S_{k/m} - \frac{1}{2}\sum_{hkmn} \Phi_{ik}^h \left(\bar{\bar{A}}h\right)_m \left(\bar{\bar{A}}h\right)_n S_{k/mn} \qquad (6)$$

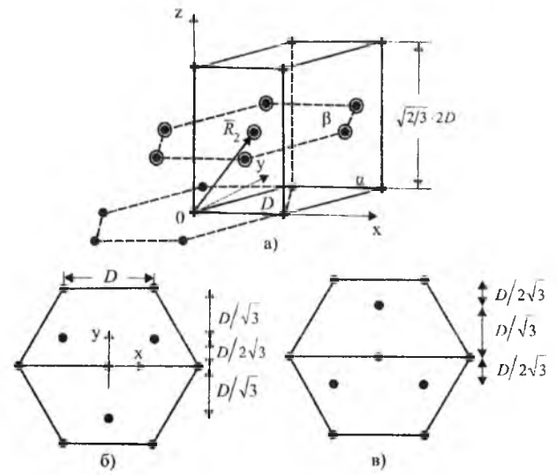


Рис. 2. Щільна гексагональна упаковка: а - структура гратки, б - оточення атома підгратки 1 (атоми підгратки 2 лежать вище і нижче на $\sqrt{2/3}D$), в - оточення атома підгратки 2 (атоми підгратки 1 лежать вище і нижче на $\sqrt{2/3}D$).

Перший і другий доданки в (6) зникають, так як

$$\sum_h \Phi_{ik}^h = 0 \quad \text{и} \quad \Phi_{ik}^{-h} = \Phi_{ik}^h. \qquad (7)$$

Вводячи густину $\rho = M/V_z$ де M - усереднена маса, а V_z – об’єм елементарної комірки, отримаємо:

$$\rho\ddot{S}_i = \sum_{kmn} C_{ik,mn} S_{k/mn}\,, \qquad (8)$$

де $C_{ik,mn} = -\dfrac{1}{2V_z}\sum_h \Phi_{ik}^h \left(\bar{\bar{A}}h\right)_m \left(\bar{\bar{A}}h\right)_n$. (9)

Співвідношення (9) може бути модифіковане для випадку гексагональної упаковки [6]:

$$\bar{\bar{A}} = D\begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} \end{vmatrix}, \qquad V_z = D^3\sqrt{2}\,, \qquad (10)$$

$R^l = 0$ и

$$R^2 = \frac{1}{3}\left(\bar{a}(1) + \bar{a}(2)\right) + \frac{1}{2}\bar{a}(3) = D\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right).$$

У припущенні пружинного зв'язку тільки між найближчими сусідами силові матриці мають вигляд:

$$(\Phi_{ik}^{m\nu})^h = -\frac{f}{D^2}\left(\bar{\bar{A}}h + R_\mu - R_\nu\right)_i \left(\bar{\bar{A}}h + R_\mu - R_\nu\right)_k, \qquad (11)$$

де $D = \left|\bar{\bar{A}}h + R_\mu - R_\nu\right|$ – відстань між найближчими сусідами в щільній гексагональної упаковці (рис. 2). Індекси μ и ν приймають значення 1 и 2

$$[R^l = 0 \text{ и } R^2 = D/2\left(1, 1/\sqrt{3}, 2\sqrt{2}/\sqrt{3}\right)]. \qquad (12)$$

При силових матрицях (11)

$$C_{ik,mn} = \frac{f}{2V_z D^2}\sum_{h,\mu,\nu}\left[x_i x_k x_m x_n\right]_{R=\bar{\bar{A}}h+R_\mu-R_0} \qquad (13)$$

де x_i – проекції міжатомних віддалей на осі *XYZ*

($1 \le i,k,m,n \le 3$).

Пружні постійні цієї моделі відносяться між собою як

$$C_{33}:C_{11}:C_{12}:C_{13}:C_{44} = 4:\ 3{,}625:\ 1{,}375:\ 1:\ 1. \quad (14)$$

В реальному телурі відношення цих постійних становить:

$$C_{33}:C_{11}:C_{12}:C_{13}:C_{44} = 8{,}8:\ 3{,}6:\ 1:\ 2{,}9:\ 4, \quad (15)$$

що підтверджує наявність у телурі складної гексагональної кристалічної структури з різними міжатомними відстанями, з металевим та ковалентним хімічним зв'язком.

При описі пружних властивостей телуру ми виходили з наближення пружинного зв'язку між найближчими сусідами. Це означає, що коливання уздовж міжатомних зв'язків відбуваються незалежно

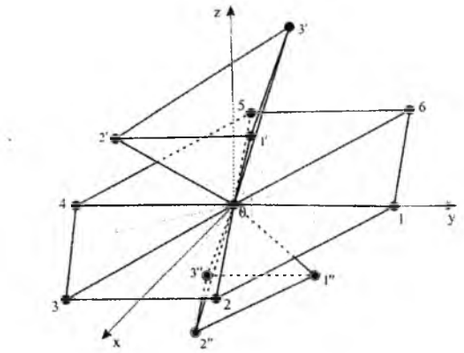


Рис.3. Модель хімічного зв'язку телуру.

і характеризуються своїм коефіцієнтом пружності $f^{(\ell)}$, де $1 \le \ell \le 5$.

Співвідношення (13) модифікувалося для телуру наступним чином:

$$C_{ik,mn} = \frac{1}{2V_z} \sum {}^{(\ell)}\Phi_{ik}^{(h)} \left(Ah_k\right)_m^{\ell} \left(Ah_k\right)_n^{\ell}, \quad (16)$$

де ℓ - означає приналежність до певного типу нееквівалентних орбіталей (див. рис. 3), а h_k характеризує перехід атомних зв'язків у рамках одного сімейства під дією елементів симетрії.

У такому наближенні коливання уздовж атомних зв'язків визначаються відповідним коефіцієнтом пружності $f^{(\ell)}$. При цьому величини ${}^{(\ell)}\Phi_{ik}^{(h)}$ пов'язані з $f^{(\ell)}$ співвідношенням:

$$\left\| {}^{(\ell)}\Phi_{ik}^{(h)} \right\| = f^{(\ell)} \left\| {}^{(\ell)}\alpha_{ik}^{(h)} \right\|, \quad (17)$$

де ${}^{(\ell)}\alpha_{ik}^{(h)} = \cos\varphi_{\ell i}^{h} \cos\varphi_{\ell k}^{h}$ - добуток направляючих косинусів зв'язків ℓ з осями координат x_i і x_k ($1 \le i,k \le 3$) атомів елементарної комірки [8 - 10].

За допомогою розрахунків направляючих косинусів і проекцій міжатомних відстаней на координатні осі були складені співвідношення типу (16), які характеризують взаємозв'язок між силовими матрицями і пружними постійними кристалів телуру. Вирішуючи далі отриману систему рівнянь відносно $f^{(\ell)}$ визначено аналітичні вирази та чисельні значення силових констант мікроскопічної теорії $f^{(\ell)}$. Необхідні для розрахунку силових констант $f^{(\ell)}$ значення пружних констант наведені в [3].

При цьому аналітичні вирази силових констант *Te* мають вигляд:

$$f^{(1)} = 30242{,}98 \cdot C_{11} - 45369{,}80 \cdot C_{12} + 448{,}93 \cdot C_{13} - 271{,}1 \cdot C_{14} - 18{,}42 \cdot C_{33} - 271{,}1 \cdot C_{44} - 45369{,}80 \cdot C_{66},$$

$$f^{(2)} = -27391{,}36 \cdot C_{11} + 41091{,}87 \cdot C_{12} - 389{,}93 \cdot C_{13} + 236{,}24 \cdot C_{14} + 15{,}23 \cdot C_{33} + 236{,}24 \cdot C_{44} + 41091{,}87 \cdot C_{66},$$

$$f^{(3)} = -19077{,}51 \cdot C_{11} + 28619{,}63 \cdot C_{12} + 1851{,}60 \cdot C_{13} - 1209{,}78 \cdot C_{14} - 61{,}33 \cdot C_{33} - 1209{,}78 \cdot C_{44} + 28619{,}63 \cdot C_{66}, \quad (18)$$

$$f^{(4)} = -4074{,}81 \cdot C_{11} + 6242{,}45 \cdot C_{12} + 465{,}82 \cdot C_{13} - 349{,}98 \cdot C_{14} - 10{,}75 \cdot C_{33} - 349{,}97 \cdot C_{44} + 6242{,}45 \cdot C_{66},$$

$$f^{(5)} = 2228{,}08 \cdot C_{11} - 3342{,}52 \cdot C_{12} - 168{,}39 \cdot C_{13} + 98{,}62 \cdot C_{14} + 7{,}32 \cdot C_{33} + 98{,}62 \cdot C_{44} - 3342{,}51 \cdot C_{66}.$$

Отримані результати використовувались для розрахунків енергетичних параметрів кристалів телуру. У нашому випадку це характеристичні частоти коливань атомів окремих хімічних зв'язків.

III. Розрахунок частот коливань атомів окремих хімічних зв'язків

Знаходження частот коливань атомів телуру полягає в застосуванні рівнянь Лагранжа [7].

Записавши потенціальну та кінетичну енергії в узагальнених координатах x_i ($i=1,2...n$), що позначають вихід розглянутої системи n- частинок з положення рівноваги, і підставляючи рішення коливного типу у вигляді

$$x_j = x_{j_0} e^{i\omega t}, \quad (19)$$

де ω – кругова частота коливань (звичайна частота ν - число коливань в одиницю часу, помножене на 2π),

Таблиця 2

Чисельні значення характеристичних частот $\omega_\ell \cdot 10^{12}$, *Гц* і температур T_ℓ, *K*.

φ_ℓ / ω_ℓ, T_ℓ	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5
$\omega_\ell\, 10^{12}$, *Гц*	40,243	30,674	25,175	19,084	4,237
T_ℓ, *K*	722,5	684	670	648	623

отримаємо систему рівнянь

$$\sum_{j=1}^{n} \left(K_{ij} - T_{ij}\omega^2\right) = 0, \qquad (j=1,2...n), \quad (20)$$

де T_{ij} – постійні, залежні від мас і геометрії рівноважної конфігурації, а K_{ij} - постійні потенціальної енергії, що характеризують силову структуру даної системи.

Умовою рішення системи (20) є рівність нулю визначника

$$\begin{vmatrix} \left(K_{11} - T_{11}\omega^2\right) & \left(K_{12} - T_{12}\omega^2\right) \ldots \left(K_{1n} - T_{1n}\omega^2\right) \\ \left(K_{21} - T_{21}\omega^2\right) & \left(K_{22} - T_{22}\omega^2\right) \ldots \left(K_{2n} - T_{2n}\omega^2\right) \\ \cdots & \cdots \\ \left(K_{n1} - T_{n1}\omega^2\right) & \left(K_{n2} - T_{n2}\omega^2\right) \ldots \left(K_{nn} - T_{nn}\omega^2\right) \end{vmatrix} = 0 \quad (21)$$

Формула (21) секулярного рівняння незручна тим, що всі елементи визначника містять невідоме ω^2. Його необхідно привести до більш зручного вигляду, коли ω^2 буде входити лише в діагональні елементи визначника. Для цього домножаємо систему рівнянь (20) на коефіцієнти, що задовольняють умовам:

$$\sum_i A_{\ell i} T_{ij} = \delta_{ij} \begin{cases} 1 & при\ \ \ell = j \\ 0 & при\ \ \ell \ne j \end{cases}. \quad (22)$$

Вводячи в подальшому коефіцієнти

$$D_{ij} = \sum_i A_{\ell i} K_{ij}, \quad (23)$$

записуємо систему (20) у вигляді

$$\sum_i \left(D_{\ell i} - \delta_{\ell i}\omega^2\right) x_j = 0. \quad (24)$$

Таким чином, розрахунок характеристичних частот у нашому випадку зводиться до знаходження коефіцієнтів взаємодії динамічної матриці D_{ij}. Для цього, згідно (23), необхідно знайти кінематичні A_{il} і динамічні K_{ij} коефіцієнти при різних значеннях індексів *i, ℓ, j*. Розрахунок кінематичних коефіцієнтів проводився за допомогою моделі хімічного зв'язку (рис.3). Методика розрахунку таких коефіцієнтів дана в [7].

Згідно (18) коефіцієнти пружності $f^{(\ell)}$ зв'язків, що відповідають нееквівалентним орбіталям в *Te* становили:

$$f^{(1)}=6{,}5\cdot10^4 \text{ дин/см};\quad f^{(2)}=-5{,}9\cdot10^4 \text{ дин/см};$$
$$f^{(3)}=-5{,}8\cdot10^4 \text{ дин/см};$$
$$f^{(4)}=-1{,}2\cdot10^4 \text{ дин/см};\quad f^{(5)}=0{,}6\cdot10^4 \text{ дин/см}. \quad (25)$$

Отримані результати використовувались для розрахунків характеристичних частот ω_ℓ та відповідних їм температур T_ℓ [8 - 10], що приведені в табл. 2.

Аналіз отриманих результатів показує, що на відміну від ідеальної гексагональної структури, характерної для металів, де силові постійні $f^{(\ell)}$ для всіх ℓ - однакові, у разі телуру спостерігається «розкид» чисельних значень $f^{(\ell)}$, що вказує на наявність «тонкої» структури плавлення і кристалізації цієї речовини.

Таким чином отримані результати дають можливість визначити області температур, а відповідно і вибір необхідних технологічних рішень для формування хімічного зв'язку з метою забезпечення потрібних властивостей одержуваних матеріалів.

Висновки

Проведено комплексні дослідження особливостей хімічного зв'язку кристалів телуру:

- побудована модель хімічного зв'язку *Te*, що складається з 5-ти сімейств нееквівалентних гібридних орбіталей;
- створена математична модель, за допомогою якої проведені розрахунки силових постійних мікроскопічній теорії, характеристичних частот і відповідних їм характеристичних температур, що дозволило встановити наявність складної структури плавлення і кристалізації телуру та дало можливість вибору оригінальних технологічних підходів отримання нових матеріалів із заданими властивостями.

Ащеулов А.А. – д.т.н., г.н.с.;
Маник О.М. – к.ф.-м.н., доцент;
Маник Т.О. – аспірантка;
Білинський-Слотило В.Р. – аспірант.

[1] Д.М. Чижиков. Счастливый В.П. *Телур и телуриды.* Наука, М. 280 с. (1966).
[2] В.К. Григорович. *Металлическая связь и структура металлов.* Наука, М. 296 с. (1988).
[3] П.М. Горлей, В.С. Радченко, В.А. Шендеровський. *Процессы переноса в теллуре.* Наукова думка, К. 294 с. (1987).
[4] А.Р. Уббелоде. *Расплавленное состояние вещества.* Металлургия, М. 376 с. (1982).
[5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости.* Наука, М. 248 с. (1965).

[6] Г. Лейбфрид. *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов.* Госиздат, М-Л. 312 с. (1963).
[7] О.М. Маник. *Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві.* Прут, Чернівці. 432 с. (1999).
[8] А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, О.Н. Маник, Т.О. Маник, С.Ф. Маренкин. Химическая связь в низкосимметричных кристаллах *CdSb, ZnSb, $Cd_xZn_{1-x}Sb$* и особенности их технологии // *Неорганические материалы*, **46** (6), сс. 649-655 (2010).
[9] А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, О.Н. Маник, Т.О. Маник. Математические модели фор-мирования химической связи твердых растворов *CdSb-ZnSb // ТКЭА*, **6** (84), сс. 56-59 (2009).
[10] А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, О.Н. Маник, Т.О. Маник. Особенности оптимизации материалов на основе *CdSb // СЭМСТ*, **1** (2), сс.64-70. (2010).

A.A. Ashcheulov, O.M. Manyk, T.O. Manyk, V.R. Bilynskyj-Slotylo

Peculiarities of The Chemical Bond of Tellurium

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
58000, Kotsyubinskogo St. 2, Chernivtsi, Ukraine, e-mail: manykto@rambler.ru

The peculiarities of chemical bond formation of tellurium are installed and showing the possibility of their use for technological problems solving by the methods of elasticity and crystal lattice dynamics.

Key words: Tellurium, mathematical models, chemical connection, force coefficients, characteristic frequencies, elastic modules.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 395-401

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 395-401

УДК 535.3, 535.5

ISSN 1729-4428

Г.Я. Гургула, В.М. Бойчук, М.П. Вадюк, Н.Д. Фреїк

Кристалохімія точкових дефектів твердих розчинів $ZnSe_xS_{1-x}$.

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

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули, визначено домінуючі точкові дефекти твердих розчинів $ZnSe_xS_{1-x}$ для n- та p-типу провідності вихідних бінарних сполук ZnSe і ZnS. Розраховано залежність концентрації дефектів, вільних носіїв струму та холлівської концентрації від складу твердих розчинів.

Ключові слова: тверді розчини, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття поступила до редакції 21.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Напівпровідникові матеріали системи $ZnSe_xS_{1-x}$ – перспективні для створення діодів із електролюмінесценцією в жовто-зеленій області оптичного спектру і фотопровідних шарів видиконів [1]. Окрім того, тверді розчини розширюють коло матеріалів, для яких можлива інверсія типу провідності, необхідна для гомо-n-p-переходів [2].

Базові бінарні сполуки ZnSe та ZnS кристалізуються у структурі типу сфалериту, з параметрами гратки 0,56687 нм та 0,54093 нм відповідно. Точка плавлення ZnSe за даними [3] складає (1788±20) К, а ширина забороненої зони – E_g=2,7 еВ при Т=300 К, що відповідає синьо-блакитній області спектра [4]. Температура плавлення ZnS слабо залежить від тиску і при ($9{,}8\cdot10^6$ – $1{,}5\cdot107$) Па складає (2070-2170) К [5], при $1{,}5\cdot10^6$ Па – (2100±20) К. Ширина забороненої зони ZnS – 3,7 еВ при 300 К [5].

Цинк селенід та цинк сульфід характеризуються складними спектрами точкових дефектів [6]. Так, у монокристалах ZnSe, вирощеним з розплаву стехіометричного складу, виявлено комплекс із вакансій цинку V_{Zn}^{2-} та селену V_{Se}^{+} $\left(V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{+}\right)^{-}$ та окремо вакансії селену V_{Se}^{+} [7]. Дослідження температурної залежності провідності монокристалів p-типу, вирощених з парової фази з надлишком селену, виявили двократно заряджені вакансії цинку V_{Zn}^{2-} і вакансії селену V_{Se}^{2+} [8, 9]. За даними [10 - 12] міжвузловий цинк присутній в двократно іонізованому стані Zn_i^{2+}, а міжвузлового селену Se_i^{-} експериментально виявлено не було [13].

У цинк сульфіді одним із переважаючих видів дефектів є двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-}, які завжди присутні у ZnS, про що свідчать смуги випромінювання (1,5 – 1,7) мкм [5, 12, 14, 15]. Однозарядна вакансія цинку V_{Zn}^{-} має рівень, термічна енергія якого складає $E_{терм}$ = (0,35 – 0,4) еВ по відношенню до валентної зони E_V. Дослідження оптичних властивостей кристалів ZnS [5] показало, що онозарядні вакансії сульфуру V_S^{+} відповідальні за полоси додаткового поглинання 430 нм і 540 нм. Багато експериментальних результатів свідчать про участь Zn_i^{+} у голубій самоактивованій люмінесценції. Теоретично розрахована глибина донорного рівня складає ~0,2 еВ і може відповідати також двічі іонізованому стану міжвузлового цинку Zn_i^{2+} [5]. Присутність у ZnS міжвузлового сульфуру не було виявлено експериментально.

Фазова діаграма квазібінарної системи ZnSe – ZnS зображена на рис. 1 [16]. Вона утворює неперервний ряд твердих розчинів із незначним відхиленням від закону Рауля, тому її можна вважати майже ідеальною [17].

Кристали твердого розчину $ZnSe_xS_{1-x}$ кристалізуються у структурі сфалериту, параметр гратки якої змінюється від 0,554 (при x = 0,08) до 0,559 (при x = 0,7) при 300 К. Ширина забороненої зони змінюється за законом $E_g(x)$=3,703-1,612x+0,63x^2 (еВ) [1].

Дефектний стан кристалів системи досліджено у роботах [2, 18]. Як видно із результатів досліджень катодолюмінісценції (КЛ) (рис. 2) зміни самоактивованого січення для складів, близьких до ZnSe і ZnS, різні. У разі складів, близьких до ZnSe, виникає SAL-свічення, а SA повністю загасає (рис. 2, а) [18]. Для складів з боку ZnS ($x > 0,7$) у спектрах КЛ SAL-свічення не виникає, а залишається смуга

SA (рис. 2, c), перебудова якої подібна до тієї, що спостерігається для ZnS [9].

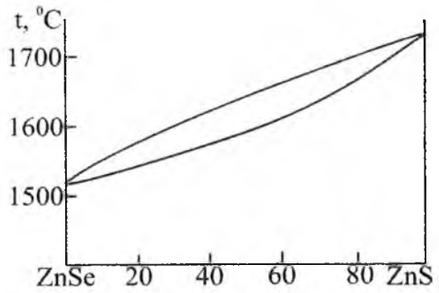


Рис. 1. Діаграма стану системи ZnS-ZnSe [16].

Отримані у роботі [18] зміни самоактивированного свічення підтверджуються розрахунками рівноваги власних точкових дефектів (ВТД) в ZnS і ZnSe [5, 19 – 21]. Так, виявлений перехід від SA-свічення початкових зразків до SAL-свіченя відповідає переходу від кристала з надлишком цинку до стехіометричного [20]. При цьому рівень Фермі опускається від його положення поблизу рівнів власних донорів при надлишку міжвузлового цинку $Zn_i^{+(2+)}$ до акцепторних рівнів $V_{Zn}^{2-(-)}$. У ZnSe, згідно розрахунків рівноваги ВТД, область з надлишком цинку вужча і зразки, вирощені при тому ж тиску P_{Zn}, мають менший надлишок цинку [Zn^+], ніж ZnS [20].

Для кристалів ZnS_xSe_{1-x} в області складів $0,5 < x < 0,7$ можна спостерігати зміни, які типові і для ZnS, і для ZnSe. Це представлено на рис. 2, *b*, де присутні обидві смуги: SA, зміщена в короткохвильову сторону (приблизно на 260 меВ), і слабка SAL.

Зауважимо, що питання, пов'язані із визначенням домінуючих точкових дефектів як у бінарних кристалах ZnSe, ZnS, так і твердих розчинах на їх основі ZnSe–ZnS далекі від завершення і потребують подальших досліджень.

У нашій роботі вперше на основі кристалоквазіхімічних уявлень виконано аналіз домінуючих точкових дефектів твердих розчинів $ZnSe_xS_{1-x}$ та проаналізовано умови здійснення у них n-p- чи p-n- термодинамічних переходів за умови різної провідності у вихідних бінарних сполуках відповідно.

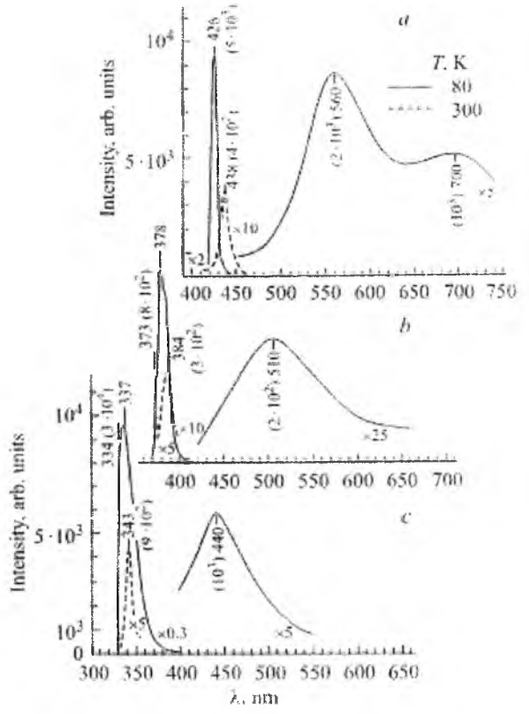


Рис. 2. Спектри катодолюмінісценсії кристалів твердих розчинів $ZnSe_xS_{1-x}$ при значеннях x: a – 0,23, b – 0,65, c – 0,94 [18].

I. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів

Кристалоквазіхімічні формули і дефектна підсистема ZnSe і ZnS n- та p-типу провідності були представлені у роботах [22, 23]. Оскільки ZnSe та ZnS можуть бути отримані як n-, так і p-типу провідності, можна виділити можливі чотири варіанти утворення твердих розчинів $ZnSe_xS_{1-x}$: n-ZnSe–n-ZnS (I), n-ZnSe–p-ZnS (II), p-ZnSe–n-ZnS (III), p-ZnSe–p-ZnS (IV).

Кристалоквазіхімічна формула твердого розчину n-ZnSe–n-ZnS (Варіант I):

$$x(n-ZnSe)+(1-x)(n-ZnS)\rightarrow$$
$$\rightarrow x\left\{\left(Zn^{x}_{(1-\alpha_1)+\alpha_1\gamma_1}\right)_{Zn}\left(Se^{x}_{1-\alpha_1}V^{\bullet}_{\alpha_1\gamma_1}\right)_{Se}\left(Zn^{\bullet}_{\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)}Zn^{\bullet\bullet}_{\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1}\right)_i\left(V^{''}_{Zn}V^{\bullet}_{Se}\right)^{'}_{\alpha_1(1-\gamma_1)}+\right.$$
$$\left.+\alpha_1\left(1+\gamma_1+\delta_1-\gamma_1\delta_1\right)e^{'}+\alpha_1h^{\bullet}\right\}+$$
$$+(1-x)\left\{\left(Zn^{x}_{(1-\alpha_2)+\alpha_2\gamma_2}V^{''}_{\alpha_2(1-\gamma_2)}\right)_{Zn}\left(S^{x}_{1-\alpha_2}V^{\bullet\bullet}_{\alpha_2}\right)_{S}\left(Zn^{\bullet}_{\alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)}Zn^{\bullet\bullet}_{\alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2}\right)_i+\alpha_2\left(1+\gamma_2+\delta_2-\gamma_2\delta_2\right)e^{'}\right\}\rightarrow$$
$$\rightarrow\left(Zn^{x}_{(1-\alpha_1+\alpha_1\gamma_1)x+(1-\alpha_2+\alpha_2\gamma_2)(1-x)}V^{''}_{\alpha_2(1-\gamma_2)(1-x)}\right)_{Zn}\left(V^{''}_{Zn}V^{\bullet}_{Se}\right)^{'}_{\alpha_1(1-\gamma_1)x}\left(Se^{x}_{(1-\alpha_1)x}S^{x}_{(1-\alpha_2)(1-x)}V^{\bullet}_{\alpha_1\gamma_1x}V^{\bullet\bullet}_{\alpha_2(1-x)}\right)_{XA}$$

$$\left(Zn^{\bullet}_{\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)x+\alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)(1-x)}Zn^{\bullet\bullet}_{\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1x+\alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2(1-x)}\right)_i+$$
$$+\left(\alpha_1\left(1+\gamma_1+\delta_1-\gamma_1\delta_1\right)x+\alpha_2\left(1+\gamma_2+\delta_2-\gamma_2\delta_2\right)(1-x)\right)e^{'}+\alpha_1xh^{\bullet}. \quad (1)$$

Тут α_1 = (0,0 – 0,3•10^{-4}) ат.доля Zn, визначена з області гомогенності сполуки ZnSe при температурі T=1420 K [4], γ_1 – частина заміщених цинком вакансій в катионній підгратці ZnSe ($Zn^{''}_{Zn_i}$) ($0 \le \gamma_1 \le 1$), δ_1 – частка двохзарядного міжвузлового цинку у ZnSe ($0 \le \delta_1 \le 1$), α_2 = (0,0 – 0,6•10^{-4}) ат.доля Zn, визначена з області гомогенності сполуки ZnS при температурі T=1720 K [4], γ_2 – частина заміщених цинком вакансій в катионній підгратці ZnS ($Zn^{''}_{Zn_i}$) ($0 \le \gamma_2 \le 1$), δ_2 – частка двохзарядного міжвузлового цинку у ZnS ($0 \le \delta_2 \le 1$), e' – електрони, h$^{\bullet}$ – дірки.

У хімії вигідно використовувати кількість дефектів, які припадають на один моль речовини, а у зонній моделі концентрацію природно виражати числом частинок в одиниці об'єму. Враховуючи цю обставину, виразимо концентрацію дефектів (N_D) через їхні мольні долі α (β):

$$[V^{2-}_{Zn}] = A\alpha_2(1-\gamma_2)(1-x), \quad (2)$$
$$[V^{2-}_{Zn}V^{+}_{Se}] = A\alpha_1(1-\gamma_1)x, \quad (3)$$
$$[V^{+}_{XA}] = A\alpha_1\gamma_1x, \quad (4)$$
$$[V^{2+}_{XA}] = A\alpha_2(1-x), \quad (5)$$
$$[Zn^{+}_i] = A\left(\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)x+\alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)(1-x)\right), \quad (6)$$
$$[Zn^{2+}_i] = A\left(\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1x+\alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2(1-x)\right), \quad (7)$$
$$n = A\left(\alpha_1(1+\gamma_1+\delta_1-\gamma_1\delta_1)x+\alpha_2(1+\gamma_2+\delta_2-\gamma_2\delta_2)(1-x)\right), \quad (8)$$
$$p = A\alpha_1x. \quad (9)$$

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, Z – число структурних одиниць (молекул) в елементарній комірці (Z=4).

У нашому випадку згідно (1) рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V^{2-}_{Zn}]+[V^{2-}_{Zi}V^{+}_{Se}]+n=[V^{+}_{XA}]+2[V^{2+}_{XA}]+[Zn^{+}_i]+2[Zn^{2+}_i]+p \quad (10)$$

Холлівську концентрацію носіїв струму знаходили із рівняння електронейтральності за умови $n_H = n - p$.

У випадку Варіанту II кристалоквазіхімічна формула утворення твердого розчину n-ZnSe-p-ZnS буде:

$$x(n-ZnSe)+(1-x)(p-ZnS)\rightarrow$$
$$\rightarrow x\left\{\left(Zn^{x}_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}\right)_{Zn}\left(Se^{x}_{1-\alpha}V^{\bullet}_{\alpha\gamma}\right)_{Se}\left(Zn^{\bullet}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}Zn^{\bullet\bullet}_{\alpha(1-\gamma)\delta}\right)_i\left(V^{''}_{Zn}V^{\bullet}_{Se}\right)^{'}_{\alpha(1-\gamma)}+\alpha\left(1+\gamma+\delta-\gamma\delta\right)e^{'}+\alpha h^{\bullet}\right\}+$$
$$+(1-x)\left\{\left\{\left(Zn^{x}_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}V^{''}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)}V^{'}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu}\right)_{Zn}S^{x}_{S}\left(Zn^{\bullet\bullet}_{(1-\beta)\varepsilon}\right)_i+\right.\right.$$
$$\left.\left.+2\left(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon\right)h^{\bullet}+\left(\varepsilon\left(2-2\beta+\mu-\mu\beta\right)+\mu\beta\right)e^{'}\right\}\rightarrow\right.$$
$$\rightarrow\left(Zn^{x}_{((1-\alpha)+\alpha\gamma)x+(1-\beta)(1-\varepsilon)(1-x)}V^{''}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-x)}V^{'}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-x)}\right)_{Zn}$$
$$\left(Se^{x}_{x(1-\alpha)}S^{x}_{1-x}V^{\bullet}_{\alpha\gamma x}\right)_{XA}\left(Zn^{\bullet}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)x}Zn^{\bullet\bullet}_{\alpha(1-\gamma)\delta x+(1-\beta)\varepsilon(1-x)}\right)_i\left(V^{''}_{Zn}V^{\bullet}_{Se}\right)^{'}_{\alpha(1-\gamma)x}+ \quad (11)$$
$$+\left(\alpha x\left(1+\gamma+\delta-\gamma\delta\right)+\left(\varepsilon\left(2-2\beta+\mu-\mu\beta\right)+\mu\beta\right)(1-x)\right)e^{'}+$$
$$+\left(2(1-x)\left(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon\right)+\alpha x\right)h^{\bullet}$$

Тут, β – (0,0 – 0,6•10^{-4}) ат.доля Zn, визначена з області гомогенності сполуки ZnS при температурі T=1720 K [4], ε – частка між вузлового двозарядного цинку у міжвузлях ZnS ($0 \le \varepsilon \le 1$), μ – частка однозарядних вакансій цинку у ZnS ($0 \le \mu \le 1$).

Вирази для концентрації відповідних дефектів будуть мати вигляд:

$$[V^{2-}_{Zn}] = A\left((1-\beta)\varepsilon+\beta\right)(1-\mu)(1-x), \quad (12)$$
$$[V^{-}_{Zn}] = A\left((1-\beta)\varepsilon+\beta\right)\mu(1-x), \quad (13)$$
$$[V^{+}_{XA}] = A\alpha\gamma x, \quad (14)$$
$$[Zn^{+}_i] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)x, \quad (15)$$
$$[Zn^{2+}_i] = A\left(\alpha(1-\gamma)\delta x+(1-\beta)\varepsilon(1-x)\right), \quad (16)$$
$$[V^{2-}_{Zn}V^{+}_{Se}] = A\alpha(1-\gamma)x, \quad (17)$$
$$n = A\left(\alpha x(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)+\left(\varepsilon\left(2-2\beta+\mu-\mu\beta\right)+\mu\beta\right)(1-x)\right), \quad (18)$$
$$p = A\left(2(1-x)\left(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon\right)+\alpha x\right). \quad (19)$$

Рівняння електронейтральності для (11) запишемо наступним чином:

$$2[V^{2-}_{Zn}]+[V^{-}_{Zi}]+2[V^{2-}_{Zn}V^{+}_{Se}]+n=[V^{+}_{XA}]+[Zn^{+}_i]+2[Zn^{2+}_i]+p \quad (20)$$

Аналогічно для випадку Варіанту III p-ZnSe-nZnS кристалоквазіхімічна формула буде мати вигляд:

$$x(p-ZnSe)+(1-x)(n-ZnS)\rightarrow$$
$$\rightarrow x\left\{\left(Zn^{x}_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}V''_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)}V'_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu}\right)_{Zn}Se^{x}_{Se}\left(Zn^{\bullet\bullet}_{(1-\beta)\varepsilon}\right)_{i}+\right.$$
$$\left.+2(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon)h^{\bullet}+(\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta)e'\right\}+$$
$$+(1-x)\left\{\left(Zn^{x}_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}V''_{\alpha(1-\gamma)}\right)_{Zn}\left(S^{x}_{1-\alpha}V^{\bullet\bullet}_{\alpha}\right)_{S}\left(Zn^{\bullet}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}Zn^{\bullet\bullet}_{\alpha(1-\gamma)\delta}\right)_{i}+\alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e'\right\}\rightarrow$$
$$\rightarrow\left(Zn^{x}_{(1-\beta)(1-\varepsilon)x+((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)}V'_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu x}V''_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)x+\alpha(1-\gamma)(1-x)}\right)_{Zn}$$
$$\left(Se^{x}_{x}S^{x}_{(1-\alpha)(1-x)}V^{\bullet\bullet}_{\alpha(1-x)}\right)_{XA}\left(Zn^{\bullet}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}Zn^{\bullet\bullet}_{(1-\beta)\varepsilon x+\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}\right)_{i}+$$
$$+2x(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon)h^{\bullet}+\left(\left(\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta\right)x+\alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x)\right)e' \qquad (21)$$

Концентрації відповідних дефектіві визначаються співвідношеннями:

$$[V^{-}_{Zn}]=A\left((1-\beta)\varepsilon+\beta\right)\mu x, \qquad (22)$$

$$[V^{2-}_{Zn}]=A\left(\left((1-\beta)\varepsilon+\beta\right)(1-\mu)x+\alpha(1-\gamma)(1-x)\right), \qquad (23)$$

$$[V^{2+}_{XA}]=A\alpha(1-x), \qquad (24)$$

$$[Zn^{+}_{i}]=A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x), \qquad (25)$$

$$[Zn^{2+}_{i}]=A\left((1-\beta)\varepsilon x+\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)\right), \qquad (26)$$

$$n=A\left(\left(\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta\right)x+\alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x)\right), \qquad (27)$$

$$p=2Ax(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon). \qquad (28)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2\left[V^{2-}_{Zn}\right]+\left[V^{-}_{Zn}\right]+n=2\left[V^{2+}_{XA}\right]+\left[Zn^{+}_{i}\right]+2\left[Zn^{2+}_{i}\right]+p. \qquad (29)$$

Кристалоквазіхімічна формула для Варіанту IV p-ZnSe-p-ZnS буде мати вигляд:

$$x(p-ZnSe)+(1-x)(p-ZnS)\rightarrow$$
$$\rightarrow x\left\{\left(Zn^{x}_{(1-\beta_1)(1-\varepsilon_1)}V''_{((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1)(1-\mu_1)}V'_{((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1)\mu_1}\right)_{Zn}Se^{x}_{Se}\left(Zn^{\bullet\bullet}_{(1-\beta_1)\varepsilon_1}\right)_{i}+\right.$$
$$\left.+2(\beta_1+\varepsilon_1-\beta_1\varepsilon_1)h^{\bullet}+\left(\varepsilon_1(2-2\beta_1+\mu_1-\mu_1\beta_1)+\mu_1\beta_1\right)e'\right\}+$$
$$+(1-x)\left\{\left(Zn^{x}_{(1-\beta_2)(1-\varepsilon_2)}V''_{((1-\beta_2)\varepsilon_2+\beta_2)(1-\mu_2)}V'_{((1-\beta_2)\varepsilon_2+\beta_2)\mu_2}\right)_{Zn}S^{x}_{S}\left(Zn^{\bullet\bullet}_{(1-\beta_2)\varepsilon_2}\right)_{i}+\right.$$
$$\left.+2(\beta_2+\varepsilon_2-\beta_2\varepsilon_2)h^{\bullet}+\left(\varepsilon_2(2-2\beta_2+\mu_2-\mu_2\beta_2)+\mu_2\beta_2\right)e'\right\}\rightarrow$$
$$\rightarrow\left(Zn^{x}_{(1-\beta_1)(1-\varepsilon_1)x+(1-\beta_2)(1-\varepsilon_2)(1-x)}V'_{((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1)\mu_1x+((1-\beta_2)\varepsilon_2+\beta_2)\mu_2(1-x)}\right)_{Zn}$$
$$\left(V''_{((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1)(1-\mu_1)x+((1-\beta_2)\varepsilon_2+\beta_2)(1-\mu_2)(1-x)}\right)_{Zn}\left(Zn^{\bullet\bullet}_{(1-\beta_1)\varepsilon_1x+(1-\beta_2)\varepsilon_2(1-x)}\right)_{i}$$
$$\left(Se^{x}_{x}S^{x}_{(1-x)}\right)_{XA}+\left(2x(\beta_1+\varepsilon_1-\beta_1\varepsilon_1)+2(1-x)(\beta_2+\varepsilon_2-\beta_2\varepsilon_2)\right)h^{\bullet}+$$
$$+\left(x\left(\varepsilon_1(2-2\beta_1+\mu_1-\mu_1\beta_1)+\mu_1\beta_1\right)+(1-x)\left(\varepsilon_2(2-2\beta_2+\mu_2-\mu_2\beta_2)+\mu_2\beta_2\right)\right)e' \qquad (30)$$

Вирази для концентрації відповідних дефектіві будуть такі:

$$[V^{-}_{Zn}]=A\left(\left((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1\right)\mu_1x+\left((1-\beta_2)\varepsilon_2+\beta_2\right)\mu_2(1-x)\right), \qquad (31)$$

$$[V^{2-}_{Zn}]=A\left(\left((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1\right)(1-\mu_1)x+\left((1-\beta_2)\varepsilon_2+\beta_2\right)(1-\mu_2)(1-x)\right), \qquad (32)$$

$$[Zn^{2+}_{i}]=A\left((1-\beta_1)\varepsilon_1x+(1-\beta_2)\varepsilon_2(1-x)\right), \qquad (33)$$

$$p=A\left(2x(\beta_1+\varepsilon_1-\beta_1\varepsilon_1)+2(1-x)(\beta_2+\varepsilon_2-\beta_2\varepsilon_2)\right), \qquad (34)$$

$$n=A\left(x\left(\varepsilon_1(2-2\beta_1+\mu_1-\mu_1\beta_1)+\mu_1\beta_1\right)+\right.$$
$$\left.+(1-x)\left(\varepsilon_2(2-2\beta_2+\mu_2-\mu_2\beta_2)+\mu_2\beta_2\right)\right). \qquad (35)$$

Рівняння електронейтральності:

$$2\left[V^{2-}_{Zn}\right]+\left[V^{-}_{Zn}\right]+n=2\left[Zn^{2+}_{i}\right]+p. \qquad (36)$$

II. Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених розрахунків концентрації точкових дефектів (N_D), вільних носіїв (n, p) та холлівської концентрації (n_H) на основі кристалоквазіхімічних формул (1) – (36) наведено на рис. 3 – рис. 6. Переважаючими дефектами у твердому розчині n-ZnSe–n-ZnS (рис. 3) є одно- та двозарядні міжвузлові атоми цинку $\left[Zn^{+}_{i}\right]$, $\left[Zn^{2+}_{i}\right]$ і одно- та двозарядні вакансії у аніонній підгратці $\left[V^{+}_{A}\right]$, $\left[V^{2+}_{A}\right]$. Як видно з рис. 3, при малих

значеннях x переважають дефекти, притаманні цинк сульфіду, концентрація яких спадає із збільшенням x. Концентрація ж інших дефектів при цьому збільшується і при значеннях x близьких до 1, переважаючими є дефекти, властиві ZnSe. Для кристалів $ZnSe_xS_{1-x}$ в області складів $0,5 < x < 0,7$ спостерігаються дефекти, які типові як для ZnSe, так і для ZnS.

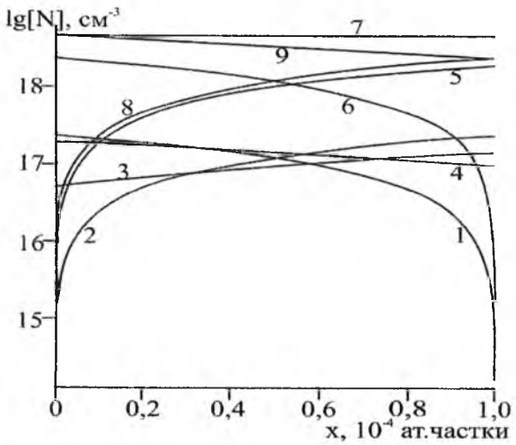


Рис. 3. Залежність концентрації точкових дефектів (N) та холлівської концентрації (n_h) від складу для твердого розчину n-ZnSe–n-ZnS: 1-$\left[V^{2-}_{Zn}\right]$,2-$\left[V^{2-}_{Zn}V^{+}_{Se}\right]$,3-$\left[Zn^{2+}_{i}\right]$,4-$\left[Zn^{+}_{i}\right]$,5-$\left[V^{+}_{A}\right]$,6-$\left[V^{2+}_{A}\right]$,7-n,8-p,9-$n_H$.

У твердих розчинах n-ZnSe–p-ZnS переважаючими дефектами, в залежності від складу, є одно- та двозарядні вакансії цинку, двозарядні міжвузлові атоми цинку $\left[Zn^{2+}_{i}\right]$ і однозарядні вакансії у аніонній підгратці $\left[V^{+}_{A}\right]$. Для складів $0 < x < 0,5$ домінують такі ж дефекти як у ZnS, а для складів $0,7 < x < 1$ переважають дефекти, притаманні ZnSe. Для кристалів $ZnSe_xS_{1-x}$ в області складів $0,5 < x < 0,7$ спостерігаються дефекти, які типові як для ZnSe, так і для ZnS. Як видно з рис. 4, при малих значеннях x (0 – 0,2) є значною концентрація дірок (рис. 4, крива 8), тобто кристали володіють p-типом провідності. Із збільшенням (x) відбувається зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з *p*- на *n*- тип (x=0,2) і подальше зростання електронів (рис. 4, крива 7), відповідальними за які є однозарядні вакансії халькогену (рис. 4, крива 5).

Твердий розчин p-ZnSe–n-ZnTe при значеннях $x < 0,5$ володіє *n*-типом провідності (рис. 5, крива 6), відповідальними за який є двозарядні вакансії халькогену V^{2+}_{XA} (рис. 5, крива 5). При $x = 0,5$ відбувається перерозподіл дефектів, конверсія типу провідності з *n*- на *p*-тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 5, крива 7), відповідальними за які є двозарядні вакансії цинку V^{2-}_{Zn} (рис. 5, крива 1).

При значеннях $x \leq 0,5$ переважають дефекти властиві ZnS, для $x \geq 0,7$ переважаючими є дефекти ZnSe, для значень $0,5 < x < 0,7$ існують дефекти, які властиві, і ZnSe, і ZnS.

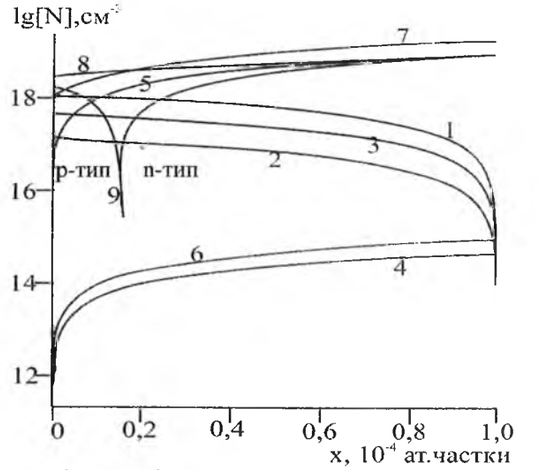


Рис. 4. Залежність концентрації точкових дефектів (N) та холлівської концентрації (n_h) від складу для твердого розчину n-ZnSe–p-ZnS: 1-$\left[V^{2-}_{Zn}\right]$,2-$\left[V^{-}_{Zn}\right]$,3-$\left[Zn^{2+}_{i}\right]$,4-$\left[Zn^{+}_{i}\right]$,5-$\left[V^{+}_{XA}\right]$,6-$\left[V^{2-}_{Zn}V^{+}_{Se}\right]$,7-n,8-p,9-$n_H$.

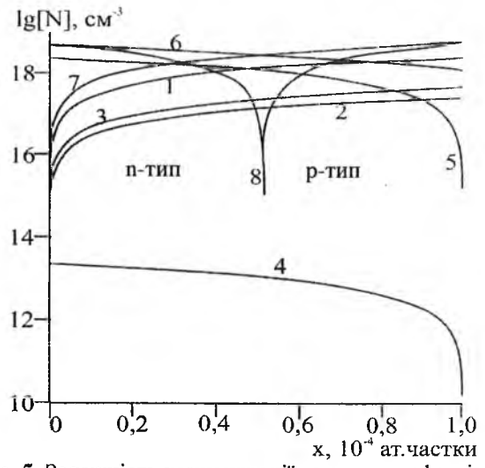


Рис. 5. Залежність концентрації точкових дефектів (N) та холлівської концентрації (n_h) від складу для твердого розчину p-ZnSe–n-ZnS: 1-$\left[V^{2-}_{Zn}\right]$,2-$\left[V^{-}_{Zn}\right]$,3-$\left[Zn^{2+}_{i}\right]$,4-$\left[Zn^{+}_{i}\right]$,5-$\left[V^{2+}_{A}\right]$,6-n,7-p,8-n_H.

Для твердого розчину $ZnSe_xS_{1-x}$ переважаючими є двозарядні V^{2-}_{Zn} та однозарядні вакансії цинку V^{-}_{Zn} та міжвузлові атоми цинку (рис. 6), концентрація яких спадає із збільшенням x. При значеннях $x \leq 0,5$ концентрація основних дефектів відповідає їх концентрації у ZnS, при значеннях $x > 0,5$ концентрація дефектів прямує до їх концентрації у

ZnSe.

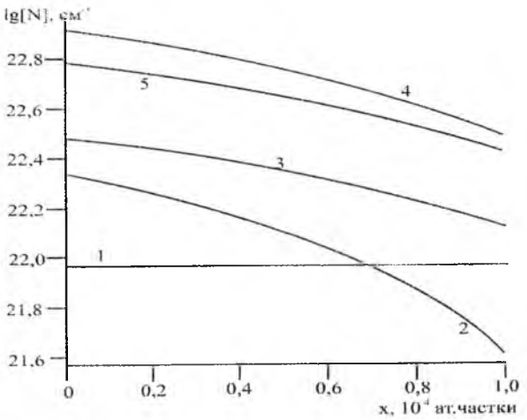


Рис. 6. Залежність концентрації точкових дефектів (N) та холлівської концентрації (n_h) від складу для твердого розчину p-ZnSe–p-ZnS: 1-$\left[V_{Zn}^{2-}\right]$,2-$\left[V_{Zn}^{-}\right]$,3-$\left[Zn_i^{2+}\right]$,4-n,5-p.

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули утворення твердих розчинів $ZnSe_xS_{1-x}$ для n- та p-типу провідності вихідних бінарних сполук ZnSe і ZnS.
2. На основі кристалоквазіхімічних формул визначено домінуючі моделей точкових дефектів у твердих розчинах $ZnSe_xS_{1-x}$.
3. Отримані залежності концентрацій дефектів (N_D) та вільних носіїв струму (n_H) від складу твердих розчинів (x).
4. Показано, що для складів $0 < x < 0,5$ у досліджуваних твердих розчинах $ZnSe_xS_{1-x}$ домінують такі ж точкові дефекти, як у ZnS, а для складів $0,7 < x < 1$ переважають дефекти, притаманні ZnSe. В області складів $0,5 < x < 0,7$ спостерігаються дефекти, які типові для обох бінарних сполук.

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження, надані консультації при обговоренні їх результатів, допомогу при підготовці статті.

Робота виконана у рамках проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414).

Гургула Г.Я. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Бойчук В.М. – к.х.н., доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики;
Вадюк М.П. – студентка фізико-технічного факультету;
Фреїк Н.Д. – студентка Інституту природничих наук

[1] Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин *Полупроводниковые твердые растворы и их применение. Справочные таблицы*. Воениздат, М. 208 с. (1982).
[2] Е.Л. Барсукова, Л.И. Постнова, В.И. Левченко Получение новых кристаллических матриц ZnSxSe1-x для лазерных сред среднего ИК-диапазона // *Материаловедение и технология. Диэлектрики*. **1**, сс. 31-33 (2007).
[3] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramarian, L. Kacprzak Binary allous phase diagrams, *2nd edition, Materials Park*, OH. USA: ASM, p.1032. (1990)
[4] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рыжиков и др. *Селенид цинка. Получение и оптические свойства*. Наука, М., 96 с. (1992).
[5] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства*. Наука, М., 200 с. (1987).
[6] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминисцентные свойства селенида цинка*. Штиинца. Кишинев, 150 с. (1984).
[7] В.П. Махній, Н.Д. Раранський, О.М. Сльотов, І.В. Ткаченко. Вплив типу домішкових дефектів на структурні властивості дифузійних шарів селеніду цинку // *Фізика і хімія твердого тіла*. **4**(3), сс. 426-429 (2003).
[8] A.G. Fischer, R.J. Paff. Solubility of ZnSe and ZnTe in CdS // *J. Chem. and Phys. Solids*. **23**(10), pp. 1479-1480 (1962).
[9] Н.А. Горюнова, Н.Н. Федорова. О твердых растворах в системе ZnSe–GaAs // *ФТТ*. **1**(2). сс. 344. 1959.
[10] К.В. Шалимова, А.Ф. Андрушко, И.О. Дима. О полиморфизме ZnSe // *Кристаллография*. **10**(4). сс. 497-500 (1965).
[11] А.С. Пашинкин, Г.Н. Тищенко, Корнеева И.В. и др. О полиморфизме некоторых халькогенидов цинка и кадмия. // *Кристаллография*. **5**(2) сс. 261-267 (1960).
[12] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая и др. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. Наука. М. 220 с. (1975).

[13] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревський Проблемы создания инжекционных светодиодов на основе широкозонных полупроводниковых соединений A2B6 // *Изв. АН СССР: Сер. Физическая*. **49**(10). сс.1916-1922 (1985).
[14] К.П. Лотт, Ю.А. Варвас. *Проблемы физики соединений A2B6*. Вильнюс, сс. 264-268 (1972).
[15] Семилетов И.А. Татраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*. **21**(4). сс. 752-758. (1976).
[16] V.N. Tomashik The physico-chemical interaction in the Cd, Zn || S, Se ternary reciprocal system // *Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy*, **17**(6), pp. 1116-1117 (1981).
[17] Yu.M. Koreniev, N.M. Karasev, I.A. Timoshin, T.A. Volkova, L.N. Sidorov, A.V. Novoselova. Mass-spectrum thermodynamic investigation of binary system, forming by chalkogenides of second group. I. ZnS-ZnSe syste // *Zhurn.phys. khimii*, **46**(7), pp. 1714-1717 (1972).
[18] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Д.А. Мидерос, Е.М. Гаврищук, В.Б. Иконников. Исследование влмяния кислорода на спектры катодолюминесценции и ширину запрещенной зоны ZnSxSe1-x // *Физика и техника полупроводников*, **40**(10) сс. 1185-1191 (2006).
[19] Ю.А. Пащенко. Автореф. канд. дис. М.,МЭИ, (1986).
[20] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос Материалы доклада 36 Международного научно-технического семинара Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах. МЭИ. М. с. 125 (2006).
[21] N.K. Morozova, E.M. Gavrishchuk, D.A. Mideros. Proc. 2nd Int. Congress on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials, High Current Electronics, and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk, Russia p. 713 (2006).
[22] Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабущак, П.В. Жуковскі Кристалоквазіхімічні формули і точкові дефекти нестехіометричного цинк селеніду // *Фізика і хімія твердого тіла*. **7**(3). сс. 527-532 (2006).
[23] Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабущак Дефектна підсистема і фізико-хімічні властивості цинк сульфіду // *Фізика і хімія твердого тіла*. **8**(1). сс. 128-134 (2007).

G.Ya. Gurgula, V.M. Bojchuk, M.P. Vadyuk, N.D. Freik

Crystal Chemistry of Points Defects of the solid solutions $ZnSe_xS_{1-x}$

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

The crystal quasi-chemical formulae of the formation of the solid solutions $ZnSe_xS_{1-x}$ for n-and p-types of conductivity of the basic binary compounds ZnSe and ZnS are proposed. The dominant models of point defects in solid solutions $ZnSe_xS_{1-x}$ were determined. Dependence of concentration of defects, free current carriers and the Hall concentration of the composition of solid solutions were also calculated.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 402-406

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 402-406

ISSN 1729-4428

В.В. Семінько, А.О. Масалов, Ю.В. Малюкін

Температурно-залежна сегрегація домішок у нанокристалах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ та $YPO_4:Pr^{3+}$

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр.Леніна, 60, 61001, Харків, Україна
e-mail: seminko@isma.kharkov.ua

Методами оптичної спектроскопії встановлена наявність аномально сильного концентраційного гасіння $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції у нанокристалах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ та $YPO_4:Pr^{3+}$ у порівнянні з об'ємними аналогами. Показано, що вплив термічної обробки на нанокристали $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ та $YPO_4:Pr^{3+}$ призводить до різкого зниження інтенсивності $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ полоси люмінесценції (при концентрації активатора більше, ніж ~ 1 ат.%). Отримані результати було інтерпретовано у термінах термічно залежної приповерхневої сегрегації активатора з значенням порогової концентрації, необхідної для реалізації данного ефекту ~1 ат.%.

Стаття поступила до редакції 25.05.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Процеси приповерхневої сегрегації у бінарних та тринарних сплавах на сьогоднішній день є досить добре дослідженими та широко використовуёються для створення зразків з фізичними властивостями поверхні, відмінними від властивостей зразка у цілому [1, 2]. Наразі, одним з найбільш перспективних напрямків у цій галузі є дослідження явища приповерхневої сегрегації у матеріалах з підсиленою роллю поверхні (нанокристалах та тонких плівках). Зростання відношення площі поверхні до об'єму, яке спостерігається у даних матеріалах, призводить до суттєвого підсилення процесів сегрегації у порівнянні з об'ємними аналогами. Таке зростання ступеню сегрегації для бінарних сплавів при зменшенні розміру зразка до величини ~ 100 нм зокрема було продемонстровано у роботах [3, 4].

Підвищення концентрації домішкових йонів внаслідок приповерхневої сегрегації, зокрема, може суттєво впливати на люмінесцентні процеси в активованих рідкоземельними йонами діелектричних нанокристалах. Цей вплив може мати як негативний характер (підсилення процесів концентраційного гасіння люмінесценції), так і позитивний (можливість реалізації ап-конверсійних схем збудження при малих концентраціях активатора).

Механізм концентраційного гасіння $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції йона Pr у різних кристалічних матрицях є добре вивченим (крос-релаксація $^1D_2$ електронного рівня) [5 - 7]. Зниження інтенсивності $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції та відхилення кривих загасання від моноекспоненційного закона однозначно корелює з підвищенням концентрації активатора, тому даний іон може бути використаний у якості люмінесцентного зонда для вивчення сегрегаційних процесів.

Явище приповерхневої сегрегації активатора у якості причини аномально сильного концентраційного гасіння $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції у нанокристалах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ вперше було запропоновано авторами у [8]. Оскільки радіуси йона активатора (Pr^{3+}) та регулярного йона (Y^{3+}) помітно відрізняються, у решітці нанокристалу має бути нескомпенсована пружня енергія, що виникає за рахунок подібної різниці. Один з найбільш ймовірних шляхів зменшення цієї надлишкової енергії є сегрегація йонів з більшим радіусом на поверхні та у приповерхневому шарі нанокристала. Концентрація активатора у приповерхневому шарі нанокристалів $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ розрахована за допомогою класичних сегрегаційних моделей [9] досить добре корелює з величиною концентрації, отриманою безпосередньо з експериментальних даних.

Згідно до класичних моделей приповерхневої сегрегації [2, 10], приповерхнева концентрація того чи іншого компонента цілком визначається різницею йонних радіусів і не залежить (або слабко залежить) від кристалічного оточення йонів. Саме тому процеси сегрегації, які мають місце у нанокристалах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$, можна очікувати для будь-яких кристалічних матриць, в яких іонний радіус активатора відрізняється від радіуса регулярного іона.

Окрім того, експерименти, виконані для різних бінарних систем з різницею іонних радіусів компонентів, що складала 10 % або менше, продемонстрували проявлення помітних сегрегаційних ефектів лише після досягнення концентрацією компонента, що сегрегує, певної порогової величини [10 - 12]. Оскільки йонні радіуси Y^{3+} та Pr^{3+} складають відповідно 89 пм та 101,3 пм, різниця між ними становить близько 12 % і тому можна очікувати на наявність певної порогової концентрації, нижче якої ефект сегрегації буде відсутнім.

I. Експериментальне обладнання

Нанокристали $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ та $Y_2O_3:Pr^{3+}$ було синтезовано за методикою, описаною в [13]. Нанокристали $YPO_4:Pr^{3+}$ синтезувались за методикою, описаною в статті [14].

Реєстрація спектрів люминесценції здійснювалась за допомогою автоматичного спектрофлюориметру на базі граткового монохроматора. Криві загасання реєструвалися за допомогою метода TCSPC (корельований підрахунок окремих фотонів) [15]. $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценція Pr^{3+} збуджувалась випромінюванням аргонового лазера ($\lambda = 488$ нм).

II. Результати експерименту та їх обговорення

1. $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$. Наявність приповерхневої сегрегації йонів Pr^{3+} у нанокристалах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ була попередньо встановлена авторами [8] завдяки аномально сильному концентраційному гасінню $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції, що мало місце завдяки зближенню йонів активатора у приповерхневому шарі нанокристалів Y_2SiO_5. Таким чином, оскільки термічна обробка зразка повинна призводити до зростання відсотка сегрегованих атомів [16], для нанокристалів $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ очікувалось зниження інтенсивності $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції під дією термічної обробки. Проте, люмінесцентні спектри нанокристалів $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ з концентрацією активатора менше ~1 ат.% показали відсутність будь-якої залежності інтенсивності $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції від часу термічної обробки (відповідні спектри люмінесценції для концентрації активатора 0,2 ат.% приведені на рис. 1a). Всі спектри було пронормовано на величину інтенсивності $^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ люмінесценції. В той саме час спектри люмінесценції нанокристалів $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ з концентрацією активатора більше ~1 ат.% демонструють помітне зниження інтенсивності $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції при збільшенні часу термічної обробки від 0 до 4-х годин (спектри люмінесценції для концентрації активатора 2 ат.% приведені на рис.1b). Відсутність впливу термічної обробки на інтенсивність $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції при концентраціях активатора менше ~1 ат.% за умов наявності такого впливу при концентраціях більше ~1 ат.% є аргументом на користь існування для даного нанокристала порогової концентрації, необхідної для реалізації ефекта приповерхневої сегрегації активатора. Подібні висновки були зроблені також з аналізу кривих загасання $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції нанокристалів $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$, які демонструють помітне скорочення за умов термічної обробки лише для концентрацій Pr вище за ~ 1 ат.%.

З аналізу кривих загасання виходить, що гасіння $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції добре описується ферстеровським механізмом і криві загасання лінеаризуються у координатах $\{\ln(I/I_0)+t/\tau_0, t^{0.5}\}$ (рис. 2). Щоб визначити зростання концентрації активатора у приповерхневому шарі нанокристала Y_2SiO_5 внаслідок термічної обробки, були обчислені константи Ферстера γ до та після температурної обробки (236 $c^{-0.5}$ та 450 $c^{-0.5}$ відповідно). Оскільки константа Ферстера є прямо пропорційною за величиною концентрації активатора, був зроблений висновок про те, що концентрація активатора у приповерхневому шарі нанокристала Y_2SiO_5 внаслідок температурної обробки підвищується приблизно у 1,9 рази.

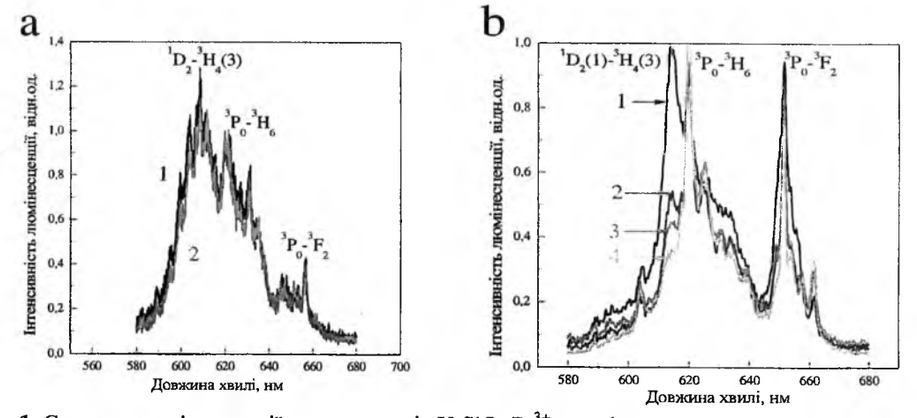


Рис. 1. Спектри люмінесценції нанокристалів $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ для різних концентрацій активатора та часів термічної обробки (термічна обробка проводилась при T = 1100°C): a) 0,2 ат.%, 1 – 0 годин, 2 – 4 години; b) 2 ат.%, 1 - 0 годин, 2 – 15 хвилин, 3 – 30 хвилин, 4 – 4 години.

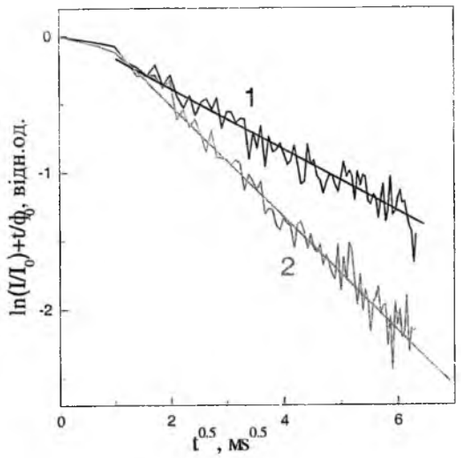


Рис. 2. Криві загасання $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції нанокристалів $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ (2 ат.%) у координатах $\{\ln(I/I_0)+t/\tau_0,\ t^{0.5}\}$ для різних часів термічної обробки (термічна обробка проводилась при T = 1100°C): 1 – 0 годин, 2 – 4 години.

2. $YPO_4:Pr^{3+}$. Механізм концентраційного гасіння $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції в об'ємних кристалах $YPO_4:Pr^{3+}$ є повністю аналогічним механізму в об'ємних кристалах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ [6]. Тому можна прогнозувати вплив термічної обробки на інтенсивність $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції подібний до того, що спостерігався для нанокристалів $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$. Це було повністю підтверджено серією експериментів, у яких варіювалася температура, за якої проводилась термічна обробка нанокристалів $YPO_4:Pr^{3+}$. Як і у випадку нанокристалів $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$, вплив термічної обробки на нанокристали $YPO_4:Pr^{3+}$ призвів до помітного зниження інтенсивності $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції для концентрацій активатора більше за ~1 ат.% (рис. 3b) та не мав жодного ефекту для концентрацій активатора менше за ~ 1 ат.% (рис. 3a). Це пояснюється за допомогою тих саме припущень, що й у випадку нанокристалів $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ – як ознака присутності порогової концентрації (~ 1 ат.%), необхідної для реалізації сегрегаційного ефекту.

3. $Y_2O_3:Pr^{3+}$. Цікавий результат було отримано при вивченні впливу термічної обробки на інтенсивність $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції в нанокристалах $Y_2O_3:Pr^{3+}$. А саме, за будь-яких концентрацій активатора в діапазоні від 0.1 до 3 ат.% вплив термічної обробки на інтенсивність $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції не спостерігався (рис. 4). Так саме не було зареєстровано скорочення кривих затухання $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції під дією термічної обробки.

Оскільки механізм концентраційного гасіння $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції в об'ємних кристалах $Y_2O_3:Pr^{3+}$ є таким саме, як і в об'ємних кристалах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ та $YPO_4:Pr^{3+}$ [7], для нанокристалів $Y_2O_3:Pr^{3+}$ можна було очікувати такого ж впливу термічної обробки на інтенсивність $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції, як і у випадку $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ та $YPO_4:Pr^{3+}$. В той саме час, інтегральна інтенсивність люмінесценції для нанокристалів $Y_2O_3:Pr^{3+}$ швидко спадає при концентраціях активатора більше, ніж 0.2 ат.% (рис. 4, вставка) та для концентрацій активатора, за яких реалізується ефект сегрегації в нанокристалах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ та $YPO_4:Pr^{3+}$, є дуже близькою до нуля.

Окрім того, значення порогової концентрації, необхідної для реалізації ефекту приповерхневої сегрегації в нанокристалах Y_2O_3 за величиною може дещо перевищувати значення порогової концентрації для нанокристалів Y_2SiO_5 та YPO_4. Причиною цього є безпосередня залежність величини порогової концентрації від енергії активації дифузії $Q_{акт}$ у даному кристалі, яка в свою чергу є пропорційною до величини температури плавлення кристала [17-18]. Оскільки температура плавлення як об'ємних, так і нанорозмірних кристалів Y_2O_3 (≈ 2410 °C) за величиною значно перевищує температури

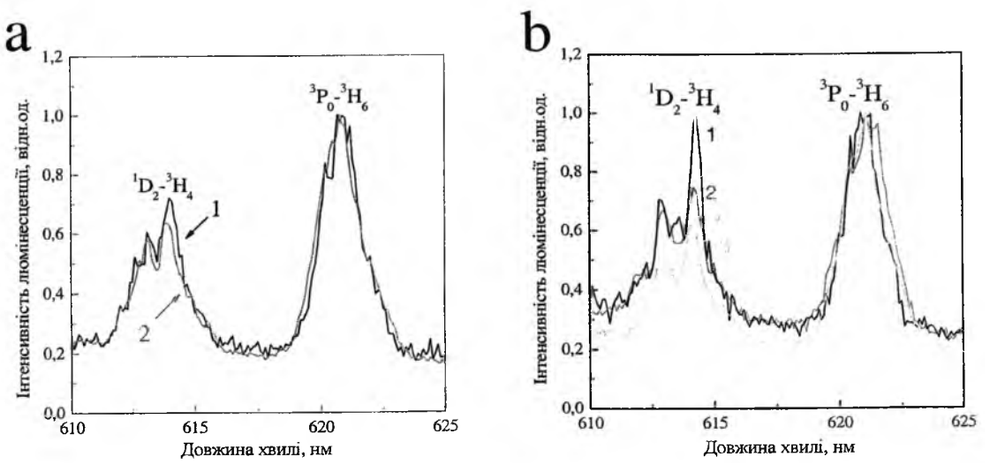


Рис. 3. Спектри люмінесценції нанокристалів $YPO_4:Pr^{3+}$ для різних концентрацій активатора та температур термічної обробки (час термічної обробки – 4 години): a) 0.3 ат.%, 1 – за відсутності термічної обробки, 2 – 450°C; b) 3 ат.%, 1 - за відсутності термічної обробки, 2 – 100°C, 3 – 300°C.

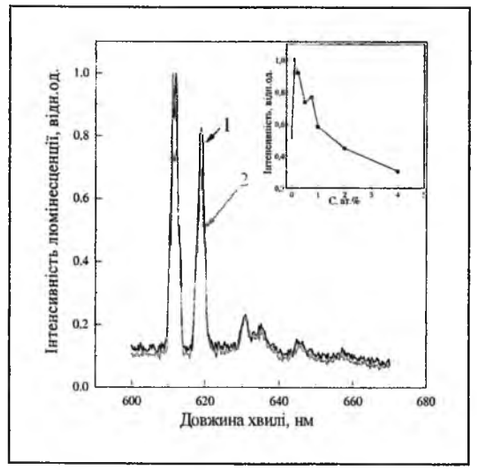


Рис. 4. Спектри люмінесценції нанокристалів $Y_2O_3:Pr^{3+}$ (0.75 ат.%) для різних часів термічної обробки (термічна обробка проводилась при T = 1100°C): 1 – 0 годин, 2 – 4 години. Залежність інтегральної інтенсивності $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції від концентрації активатора приведена на вставці.

плавлення Y_2SiO_5 та YPO_4 (2000 та 1600 °C відповідно), значення порогової концентрації йонів Pr в нанокристалах Y_2O_3 так саме повинно бути за величиною дещо вище, ніж у Y_2SiO_5 та YPO_4.

Таким чином, найімовірнішим поясненням відсутності впливу термічної обробки на інтенсивність $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції у випадку нанокристалів $Y_2O_3:Pr^{3+}$ є неможливість досягнути в експерименті порогової концентрації, необхідної для реалізації ефекту сегрегації.

Висновки

Оскільки вплив термічної обробки на нанокристали $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ та $YPO_4:Pr^{3+}$ призводить до однакових наслідків (загасання $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції при зростанні часу чи температури термічної обробки) можна зробити висновок про однаковість механізмів аномально сильного концентраційного загасання $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ люмінесценції у даних нанокристалах – а саме, температурно залежна приповерхнева сегрегація йонів активатора, що призводить до їх зближення у приповерхневому шарі нанокристала. Величина порогової концентрації, необхідної для реалізації ефекта сегрегації Pr складає близько 1 ат.%.

[1] P.A. Dowben, A. Miller. *Surface segregation phenomena*, Boca Raton, FL: CRCPress (1990).

[2] V.M.H. Sachtler, R.A. Van Santen. Surface Composition of Binary Alloys // *App.of Surf.Science,* **3**, pp. 121-144 (1979).

[3] A.L. Greer. Thermodynamics of nanostructured materials, in *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials having Ultra-Fine Microstructures*, Eds. M. Nastasia, D. M. Parkin, H. Gleiter, pp. 53-77, NATO ASIA Series, Series E:Applied Sciences (1993).

[4] R. Jayaganthan, G.M. Chow. Thermodynamics of surface compositional segregation in Ni-Co nanoparticles // *Materials Science and Engineering*, **B95**, pp. 116-123 (2002).

[5] X. Wang, S.H. Huang, R. Reeves et al. Studies of the spectroscopic properties of Pr^{3+} doped LaF_3 nanocrystals/glass // *Journal of Luminescence*, **94-95**, pp. 229-233 (2001).

[6] H. Chen, R. Lian, M. Yin. Luminescence concentration quenching of $^1D_2$ state in $YPO_4:Pr^{3+}$ // *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, pp. 1151-1158 (2001).

[7] Y. Guyot, R. Moncorge, L.D. Merkle et al. Luminescence properties of Y_2O_3 single crystals doped with Pr^{3+} or Tm^{3+} and codoped with Yb^{3+}, Tb^{3+} or Ho^{3+} ions // *Opt. Mat.*, **5**, pp. 127-136 (1996).

[8] P.N. Zhmurin, Yu.V. Malyukin, N.V. Znamenskii and T. G. Yukina. Strong quenching of $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ nanocrystal luminescence by praseodymium nonuniform distribution // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **244**(9), pp. 3325-3332 (2007).

[9] V.V.Seminko, A.A.Masalov, Yu.V.Malyukin and Yu.I.Boyko. Mechanisms of local inhomogeneity of dopant concentration in $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ nanocrystals // *Functional Materials*, in press.

[10] D. McLean. *Grain Boundaries in Metals*. Oxford University Press, London (1957).

[11] O. J. Kleppa, in *Metallic Solid Solutions*, Eds. J.Friedel and A.Guinier, Benjamin, New York (1963).

[12] R.A. Van Santen, L.H.Toneman and R.Bouwman. Surface enrichment in Cu_3Au and Au_3Cu alloys // *Surface Science*, **47**, pp. 64-76 (1975).

[13] W. Zhang, P. Xie, C. Duan et al. Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline Y_2SiO_5:Eu // *Chem. Phys. Lett.*, **292**, pp. 133-136 (1998).

[14] V.K. Klochkov, N.S. Kavok, Yu.V. Malyukin et al. Colloidal synthesis and properties of lanthanide orthophosphate nanophosphors // *Functional Materials*, **16**(4), pp. 466-469 (2009).

[15] D.V. O'Connor, D. Phillipe. *Time-Correlated Single Photon Counting*. Academic Press, New York (1984).

[16] U. Diebold, L. Zhang, J. F. Anderson, and P. Mrozek. Surface segregation of silicon in platinum (111) // *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**(3), pp. 1679-1683 (1996).

[17] J. P. Stark. Diffusion and melting in solids // *Acta Metallurgica*, **13**, pp. 1181-1185 (1965).

[18] A. M. Brown, M. F. Ashby. Correlations for diffusion constants // *Acta Metallurgica*, **28**, pp. 1085-1101 (1980).

V.V. Seminko, A.O. Masalov, Yu.V. Malyukin

Temperature-Dependent Segregation of Impurities in Nanocrystals Y_2SiO_5: Pr^{3+} and YPO_4: Pr^{3+}

Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine, 60, Lenin Ave, 61001, Kharkiv, Ukraine
e-mail: seminko@isma.kharkov.ua

By means of optical spectroscopy methods the presence of abnormal strong concentration quenching of $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ luminescence transition in Y_2SiO_5:Pr^{3+} and YPO_4:Pr^{3+} nanocrystals has been observed. The heat treatment effect on both Y_2SiO_5:Pr^{3+} and YPO_4:Pr^{3+} nanocrystals leads to observable decreasing of $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ luminescence transition intensity (at activator concentration more than ~1 at.%). The obtained results have been interpreted in terms of surface activator segregation with the value of threshold concentration required for this effect realization of about 1 at.%.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 407-410

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 407-410

УДК 546.06

ISSN 1729-4428

В.Д Александров, О.Ю. Соболєв

Кристалізація гідрату $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ з водних розчинів H_2O - Na_2CO_3

Донбаська національна академія будівництва й архітектури, 86123, Україна, Донецька обл., м. Макіївка, вул. Державіна, 2, e-mail: trashover@ukr.net

В статті розглядено кінетику процесу плавлення та кристалізації десятиводного гідрату карбонату натрію з водних розчинів H_2O - Na_2CO_3, розраховані параметри зародкоутворення.

Стаття поступила до редакції 25.05.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

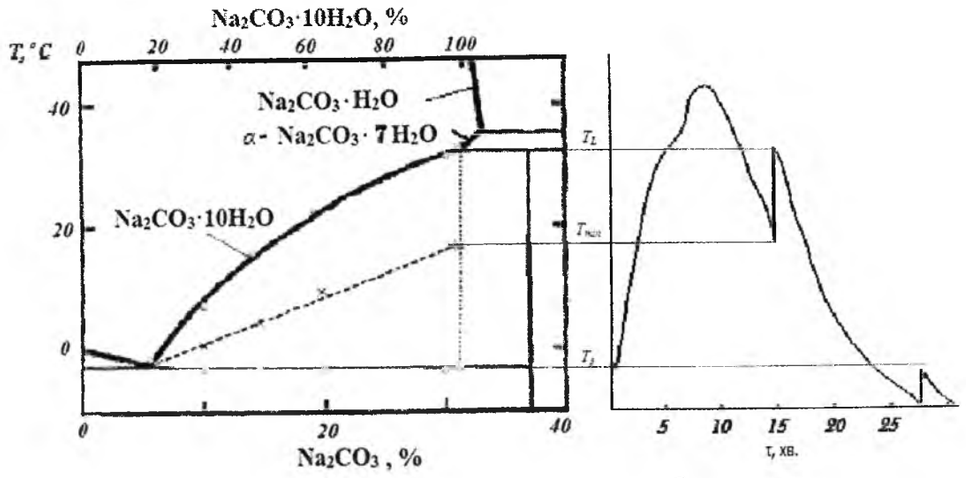
Кристалогідрат карбонату натрію $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ досить часто стає в ролі основного компонента в сумішах з іншими кристалогідратами солей натрію (сульфату, тіосульфату, ацетату та ін.), які широко застосовуються, як теплоакумулюючих матеріалів (ТАМ) на основі фазових перетворень [1 - 3]. Для створення надійних ТАМ необхідний набір обов'язкових характеристик для кристалогідратів: велика ентальпія плавлення ΔH_L, стійкість ендо- та екзотермічних ефектів під час багаторазового термоциклювання, регулюємість передкристалізаційних переохолоджень ΔT, стійкість під час експлуатації в звичайних умовах і. т. д. [4]. Десятиводний карбонат натрію (КН-10) має достатньо велике значення ΔH_L = 67,8 кДж/моль [5], а для встановлення інших характеристик потрібен комплекс досліджень, що включають вивчення процесів плавлення та кристалізації $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ з водних розчинів H_2O - Na_2CO_3, вплив температури рідкої фази на наступний характер кристалізації та величину переохолодження. Раніше такі дослідження були проведені під час синтезу кристалогідратів тіосульфату, сульфату та сульфіту натрію [6-8] з відповідних водних розчинів.

З діаграми стану H_2O - Na_2CO_3 (рис. 1а) випливає, що синтез кристалогідрату $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ може бути здійснений з позаевтектичної області: від евтектичної точки з координатами $T_э$= -2,1 ^{0}C и концентрацією карбонату натрію 5,75 мас.% до розчину H_2O + 31,2 мас. % Na_2CO_3, що відповідає стехіометричному складу кристалогідрату $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ [9]. З цієї діаграми були підібрані відповідні водні розчини.

Розчини карбонату натрію одержували в наступній пропорції: вода + 5,75(I), 10(II), 15(III), 20(IV), 31,2(V) мас %. Na_2CO_3. Для їхнього виготовлення використовувалася двічі перегнана дистильована вода й Na_2CO_3 марки ЧДА. Розчини готували шляхом змішування сухого карбонату натрію з водою при температурі розчинності відповідної сполуки. Усі зразки мали однакові маси по 0,4 г. Нагрівання й охолодження проводили в печі опору в інтервалі температур від -10 ^{0}C до + 60 ^{0}C. Для цього установку з піччю поміщали в морозильну камеру з температурою -20 ^{0}C. Швидкість нагрівання й охолодження становила 0,04 - 0,07 град/с. Температуру записували на діаграмну стрічку за допомогою потенціометра КСП–4 зі шкалою на 5 mv. Погрішність виміру температури становила 0,5 градуси. Вивчали по три зразки кожної сполуки, на кожному з яких проведено понад десять послідовних термоциклів нагрівання й охолодження. Надійність і вірогідність результатів грунтувалася на збігу реперних крапок з довідковими даними й багаторазовім повторенням відповідних екзо- і ендотермічних ефектів при безперервному термоциклюванні.

Ключовим серед розчинів I - V є розчин V, що відповідає стехіометричному складу кристалогідрату $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Тому, насамперед, приведемо результати термографування даного зразку. На мал. 1б приведена термограма нагрівання й охолодження декагідрату карбонату натрію. Для наочності вона сполучена з діаграмою стану H_2O - Na_2CO_3, яку зручно представити у вигляді діаграми H_2O - $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (див. верхню шкалу рис.1а).

Із цієї термограми випливає, що плавлення кристалогідрату відбувалося в інтервалі від 30 до 33^{0}C, що близько до довідкового значення температури плавлення декагідрата карбонату натрію T_L = 32 ^{0}C [9]. При охолодженні рідкого розчину V реєструються різні екзотермічні ефекти залежно від попереднього перегріву ΔT^+ розчину щодо температури T_L. Встановлено, що при прогріві розчину до деякої «критичної» температури $T_к \approx 40$ ^{0}C и подальшому охолодженні кристалізація



а) б)

Рис.1. Діаграма стану системи H_2O – Na_2CO_3 із зазначенням фізичних переохолоджень (а) і експериментальна крива нагрівання - охолодження кристалогідрату $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (б).

наступає при 32 ^{0}C, тобто без переохолодження ΔT відносно $T_L(\Delta T = 0)$. Подібний вид кристалізації назвемо квазірівновноважною (КРК). При охолодженні ж розчину попередньо перегрітого вище температури $T_к$ характер кристалізації різко змінюється. Кристалізація наступає при температурі $T_{min} \approx 19\ ^0$C, тобто при середньому переохолодженні $\Delta T \approx 13\ ^0$C і носить вибуховий характер. При цьому температура різко піднімається від T_{min} зі швидкістю порядку 40 град/с. Дана кристалізація у відмінності від КРК є нерівноважно-вибуховою (НРВК). На початковому етапі НРВК можна розрахувати ступінь кристалічності η зразка по формулі $\eta = \frac{m_x}{m}$, де m_0 – маса первинно затверділої частини зразка, m – маса всього зразка. З за адіабатного характеру теплового ефекту первинної кристалізації, можна вважати, що теплота $Q_1 = \Delta H_L m_x$, що виділяється при синтезі гідрату йде на прогрів усього зразка масою m на величину $Q_2 = c_p m \Delta T$. Враховуючи, що $\Delta H_L = 67{,}8$ кДж/моль, $c_p = 536$ Дж/моль·К [5, 10], то ступінь кристалічності η буде дорівнювати $\eta = c_p \Delta T / \Delta H_L$, тобто. $\eta = 10{,}2$ %.

На рис. 2 показана залежність переохолодження ΔT^- щодо температури плавлення T_L $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ від величини перегріву ΔT^+ рідкої фази.

Видно, що перехід від нульових переохолоджень до «стабільних» (~ 13^0) відбувається стрибкоподібно при «критичному» перегріві $\Delta T^+ \approx 9^0$. Цю залежність можна представити у вигляді

$$\Delta T^- = \Delta T^-_{cp} \cdot \Theta(\Delta T^+ - \Delta T^+_к) \quad (1)$$

де $\Theta = \begin{cases} 0, \Delta T^+ < \Delta T^+_k \\ 1, \Delta T^+ \geq \Delta T^+_k \end{cases}$ – функція Хевисайда.

Конкретно при кристалізації КН-10 із власної кристалізаційної води емпірична формула може бути записана у вигляді $\Delta T^- = 13^0 \cdot \Theta(\Delta T^+ - 9^0)$.

При подальшім охолодженні КН-10 фіксується також ще один екзо- ефект вибухового типу поблизу евтектичної температури $T_э \approx -2\ ^0$C зі своєрідним переохолодженням $\Delta T_э^- \approx 5\ ^0$C відносно $T_э$. (рис. 1б.) Обоє екзо- ефекти свідчать про те, що у першому випадку поблизу T_L очевидно, синтезуються кристали гідрату $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, а в другому поблизу $T_э$ формується евтектика у вигляді суміші кристалів $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ та льоду.

При нагріванні й охолодженні розчинів I-IV реєстрували температури ліквідус T_{L_i} і солідус T_S ($T_э$) і мінімальні температури T_{min} відносно T_{L_i} при первинній кристалізації. Ці крапки нанесені на діаграму стану H_2O – Na_2CO_3 (рис. 1а). Видно, що вони добре лягають на лінії ліквідус і солідус діаграми стану H_2O – Na_2CO_3 [9]. Набір крапок T_{min} дозволив виділити метастабільну область синтезу кристалогідратів $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ з водних розчинів, припадає на заевтектичну частину діаграми. При цьому встановлено, що величина переохолодження ΔT^- відносно лінії ліквідус закономірно зменшується від 13^0 для КН-10 (V) до нуля для евтектики (I) у

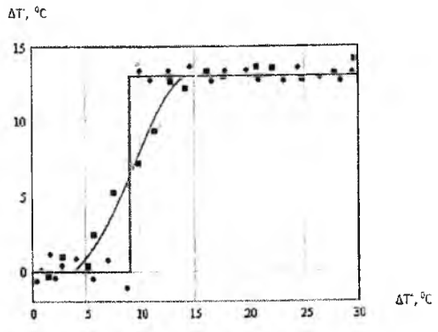


Рис. 2. Залежність переохолодження ΔT^- від величини попереднього перегріву ΔT^+ розчину при кристалізації декагідрата карбонату натрію із власної кристалізаційної води.

міру зростання концентрації води в розчині.

Стрибкоподібний перехід від квазірівнововажної кристалізації до нерівно важно-вибухової, а також зменшення переохолодження у міру збільшення концентрації води в розчині можна пояснити з позиції структурних змін, що відбуваються в рідкій фазі у мірі збільшення температури, і структури твердої фази. В структурі кристалогідрату $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ [11], має місце складне переплетення різноманітних зв'язків між атомами Na, молекулами CO_3 и води - від ковалентних, іонних до водневих та ван-дер-ваальсових. Кристали карбонату натрію десятиводного утворюють моноклінну решітку з координаційним числом Z = 4, параметрами решітки $a = 12{,}83$, $b = 9{,}026$, $c = 13{,}44$ Å. Наявність анізотропії зв'язків свідчить про те, що при плавленні спочатку руйнуються слабкі зв'язки зі збереженням близького порядку між окремими молекулами, або відбувається часткова дегідратація КН-10 за рахунок слабозв'язаних молекул H_2O з утворенням гептагідрата $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ [9]. При охолодженні подібного розчину слабкі зв'язки можуть швидко відновлюватися, а молекули $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ за рахунок перегідратації повинні відновлювати стехіометрію КН-10: $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O + 3H_2O = Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Затвердіння в цьому випадку відбувається як би на власних запалах (що залишилися, що не розплавилися) і носить квазірівноважний характер з відсутністю переохолодження. У сильно нагрітому розчині, по-перше, руйнуються й більш міцні зв'язки, а, по-друге, відбувається «обвальна дегідратація» за схемою

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \rightarrow Na_2CO_3 \cdot 7H_2O \rightarrow Na_2CO_3 \cdot H_2O$.

В останньому випадку в осад повинні випадати моногідрати $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. При охолодженні подібного водяного розчину з осадом $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ відбувається його гідратація кристалізаційною водою до стехіометричного складу декагидрата. Про це свідчить той факт, що в повторних циклах при нагріванні постійно фіксується та сама температура плавлення ($T_L = 32^0$) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Переохолоджена ж рідина за рахунок руйнування кристала складається з різних молекулярних фрагментів. Природно, що для відновлення зв'язків хоча б до розмірів зародків кристалогідратів потрібен інкубаційний період, а система переходить у метастабільний переохолоджений стан. Вибухова кристалізація, очевидно, відбувається за рахунок коагуляції зародків при їхньому зближенні. Зменшення переохолодження в міру зниження концентрації Na_2CO_3 воді пов'язане зі зростаючою роллю води й нечисленністю кристалогідратів $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ у розчині. Переохолодження щодо температури T_L можуть бути використані для розрахунку розмірів зародків, стійких для подальшого росту при кристалізації. Для цього проаналізуємо зміну вільної енергії Гіббса при утворі зародка кристалогідрату з водяного розчину у вигляді [12].

$$\Delta G = -(\Delta G_v \pm \Delta G_g) + \Delta G_s. \quad (2)$$

Об'ємна складова ΔG_v характеризує процес об'єднання готових молекул $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Ця величина залежить від концентрації з пересиченого розчину [10].

$$\Delta G_v = V\Delta\mu = (V\rho RT/M)\ln(f_1 c/f_2 c_0), \quad (3)$$

де V – об'єм зародка, $\Delta\mu$ - зміна хімічного потенціалу при фазовім перетворенні; f_1 і f_2 - коефіцієнти середньоіонної активності молекул у відповідних фазах, ρ - щільність кристала, R – універсальна газова постійна, T – абсолютна температура, M – молярна маса, c и c_0 – концентрації пересиченого й насиченого розчинів.

Якщо f_1 не сильно відрізняється від f_2 ($f_1 \approx f_2$) то множник $\ln(f_1 c/f_2 c_0)$ можна записати через абсолютне $\Delta c = c - c_0$ і відносне $\alpha = c/c_0$ пересичення. У першому наближенні $\ln(c/c_0) = \ln(1 + \Delta c/c_0) \approx \Delta c/c_0$. Тоді $\Delta G_v = V\Delta\mu = V\rho RT\Delta c/Mc_0$.

Додатковий доданок ΔG_g в (2) пов'язане з недостатнім ступенем гідратації каркаса зародка кристалогідрату $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$

$$\Delta G_g = \Delta H_g \cdot \nu, \quad (4)$$

де ΔH_g - ентальпия гідратації, ν - число молів води, що бракують у кристалі для його відповідності формульному ідеальному кристалогідрату.

Якщо допустити, що формування зародка кристалогідрату відбувається шляхом об'єднання "готових" молекул $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, то очевидно, що $\Delta G_g = 0$.

Поверхнева складова ΔG_s залежить від площі S поверхні зародка й поверхневого натягу σ на границі кристал – розчин:

$$\Delta G_s = S \cdot \sigma_{L,S}. \quad (5)$$

З обліком (3) і (5) загальна зміна енергії Гіббса (2) при утворі ідеального зародка кристалогідрату $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ кубічної форми с довжиною ребра l (за умовою $\Delta G_g = 0$) буде дорівнювати

$$\Delta G = -l^3 \rho RTc/Mc_0 + 6l^2\sigma_{L,S}. \quad (6)$$

Для фіксованих значень T, c, $\sigma_{L,S}$ умовою стійкості зародка є $\left.\frac{\partial(\Delta G)}{\partial l}\right|_{l=l_k} = 0$, тобто - $3l^2\rho RT\Delta c/Mc_0 + 12 l_k \sigma_{L,S} = 0$, звідки

$$l_k = 4\sigma_{L,S} Mc_0/\rho RT\Delta c, \quad (7)$$

де l_k – критичний розмір зародка, $\Delta c = c - c_0$ - пересичення.

У нижченаведеній таблиці 1 наведені розрахункові значення l_k при T_{min}, тобто в області пересиченого стану. В останньому випадку за пересичення ухвалювалася різниця $\Delta c_n = c_n - c_{n0}$, де c_n, c_{n0} – концентрації пересичених і насичених n-них розчинів. Наприклад, для розчину V, тобто кристалогідрату $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, що утворюється при температурі T_{min}, $\Delta c_5 = c_5 - c_{50}$ відповідно діаграми стану (рис. 1а). Для розрахунків l_k використовувались значення $\rho = 1440$ кг/м^3, $M = 0{,}286$ кг/моль, $\sigma_{L,S} \approx 0{,}07$ Дж/м^2.

З аналізу результатів, наведених у таблиці 1, випливає, що зі збільшенням відносного пересичення Δc водяного розчину карбонату натрію критичні розміри зародка КН-10 зменшуються при кристалізації типу НРВ.

Таким чином у роботі методом ЦТА досліджено

Таблиця 1

Розрахункові значення критичних розмірів l_k зародків кристалів для насичених c_0 і пересичених c розчинів (c та c_0 – відносні концентрації розчинів).

№ сполуки	c,	c_0,	Δc	T_L, ^{0}C	T_{min}, ^{0}C	l_k, Å
II	0,1000	0.0660	0,0340	8.0	0	475
III	0,1500	0.0800	0,0700	17.0	5.5	274
IV	0,2000	0.0920	0,1080	23.0	6.5	203
V	0,3120	0.0125	0,2995	31.2	14	10

кінетику кристалізації у системі Na_2CO_3 - $10H_2O$. На диаграмі стану нанесено метастабільну область переохолодження. На підставі реальних переохолоджень разраховані параметри зародкоутворення. Надалі планується провести дослідження кінетики кристалізації у системі $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ - $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Робота виконана за підтримки фонду фундаментальних досліджень Міністерства освіти й науки України. .

[1] Такэда Такэси, Матида Икухико, Кобо Ясуо. Теплоаккумулирующий материал для солнечных теплогенераторов // *Мацусита дэнки сангё К.К. Заявка 58-108288.-Япония. Заявл. 21.12.81.№56-207661, опубл. 28.06.83. МКИ С 09 к 5/06 (РЖ Химия. 1984, 20Л59П).*

[2] Аккумулирование тепловой энергии. Thermal energy storage. Van Hook H. Jerrold // *Raytheon Co. Патент 4603003, США. Заявл. 1.11.82, №438224, опубл 29.07.86 (РЖ Химия. 1986. 10Л62П).*

[3] Кудо Ясуо, Такеда Такаси, Матида Икухико, Икэтани Кадзутоси. Материал аккумулирующий тепло // *Мацусита денки сангё К.К. Заявка 59-213789. Япония. Заявл. 19.05.83. №58-885332.*

[4] В.Н. Данилин, А.Г. Долесов. Тепло- и холодоаккумулирующие материалы на основе ацетата натрия // *Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. Кубанский гос. тех. ун-т. №6. СС.5-10. (2008).*

[5] В.А.Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник.* Химик. Л. 432с. (1977).

[6] В.Д. Александров, О.В. Соболь, М.В. Савенков. Дослідження передкристаллізаційних переохолоджень в системі вода-пентагідрат тіосульфату натрію // *Фізика і хімія твердого тіла.* **8**(4), сс.771-775 (2007).

[7] А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. *Растворимость неорганических веществ в воде.* Химия, Л. 248 с. (1972).

[8] Я. Ныылт. Кристаллизация из растворов. Химия, М. 152с.

[9] Tooru Taga. Crystal structure of $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$//Acta crystallographica. Section B , 25. PP.2656 - 2657. (1969).

[10] В.Д. Александров, О.В. Соболь, С.В. Горбань, Н.В. Савенков, К.С. Брюханов. Зарождение кристаллогидратов из водных растворов. Анализ изменения энергии Гиббса // *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники*, (3), сс.65-67 (2007).

V.D. Aleksandrov, O.Yu. Sobolev

Crystallization $Na_2SO_3 \cdot 10H_2O$ Hydrate from Aqueous Solutions H_2O - Na_2SO_3

Donbas National Academy of Construction and Architecture, 86123, Ukraine, Donetsk region. Makiivka, Derzhavin Str. 2, e-mail: trashover@ukr.net

In article processes of fusion and crystallisation of ten-water hydrate of a carbonate of sodium from water solutions are considered, nucleation parametres are calculated.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 411-415

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 411-415

УДК 621.794.4:546.681/682'19/86

ISSN 1729-4428

І.О. Шелюк[1], З.Ф. Томашик[1], В.М. Томашик[1], І.Б. Стратійчук[1], Р.О. Денисюк[2]

Хімічна взаємодія монокристалів GaAs, GaSb, InAs та InSb з водними розчинами H_2O_2–HBr

[1]Інститут фізики напівпровідників НАН України, м. Київ-28, пр. Науки, 41.
[2]Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир, вул. В.Бердичівська, 40

Досліджено хімічну взаємодію монокристалів GaAs, GaSb, InAs, InAs (Sn) та InSb з водними розчинами H_2O_2–HBr. Встановлено залежність швидкості їх розчинення від складу травників, перемішування, температури та визначено лімітуючі стадії процесу розчинення. Оптимізовано склади поліруючих травників і режими хіміко-динамічного полірування поверхні вказаних напівпровідникових матеріалів.

Ключові слова: напівпровідник, монокристал, легування, поверхня, травник, швидкість травлення, хімічне полірування.

Стаття поступила до редакції 15.01.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Напівпровідникові матеріали типу $A^{III}B^{V}$ широко використовуються для виготовлення різноманітних приладів, зокрема, світлодіодів, які працюють в інфрачервоній області спектру, інтегральних мікросхем, приладів нічного бачення, лазерів, фотоприймачів тощо. Для підготовки якісної поверхні напівпровідникових матеріалів в процесі виготовлення робочих елементів приладів застосовують різні методи хімічного травлення, які забезпечують швидкість і достатню надійність одержання результатів з відносною простотою і доступністю реалізації операцій хімічної обробки поверхні. Для якісного проведення таких технологічних процесів необхідно знати фізико-хімічні закономірності, що визначають кінетику процесу розчинення матеріалів, роль та вплив основних компонентів в складі травника, їх взаємодію, властивості поверхні матеріалу [1].

Для хімічної обробки напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^{V}$ найчастіше застосовують розчини елементарного брому в органічних і неорганічних розчинниках (метанол, етанол, бромидна кислота) [2, 3]. Такі суміші володіють поліруючими властивостями, але характеризуються високими швидкостями розчинення напівпровідників, є нестійкими і токсичними, що перешкоджає їх широкому застосуванню. Більш технологічними і безпечними є бромвиділяючі травники, в яких бром виділяється в розчині в результаті взаємодії вихідних компонентів травильної суміші. Так, в роботі [4] досліджено розчинення GaAs та GaSb в водних розчинах HNO_3–HBr. Значення швидкості травлення цих матеріалів змінюються в широких межах – від 1,5 до 200 мкм/хв, причому найбільші швидкості розчинення спостерігаються в розчині із вмістом 30 об. % HNO_3, що відповідає мольному співвідношенню HNO_3 : HBr = 1 : 1,3. В [5] узагальнено результати робіт з розробці та оптимізації травників і технологічних режимів для хіміко-динамічного полірування (ХДП) монокристалів GaAs, InAs, InAs(Sn) та InSb бромвиділяючими розчинами HNO_3–HBr–розчинник. Розчинниками було обрано воду і ряд органічних компонентів: етиленгліколь (ЕГ), диметилформамід та водні розчини органічних кислот (ацетатної, оксалатної, лактатної, тартратної і цитратної). Встановлено, що у всіх досліджених системах існують великі області поліруючих розчинів, в яких в залежності від об'ємного співвідношення компонентів і природи розчинників швидкості травлення змінюються в широких межах (від 1 до 510 мкм/хв).

Проте особливий інтерес для хімічної обробки напівпровідникових матеріалів і плівок представляють бромвиділяючі травники з малими швидкостями травлення, оскільки їх можна використовувати для контрольованого зняття тонких шарів та фінішної обробки поверхні. В [6] досліджено хімічне травлення GaAs, InAs, InAs (Sn) та InSb в травильних сумішах H_2O_2–HBr в концентраційному інтервалі 10-60 об.% H_2O_2 в HBr і виявлено суттєві відмінності в характері розчинення цих матеріалів. Так, максимальна швидкість розчинення GaAs (до 20 мкм/хв) досягається в розчині, що містить 30 об.% H_2O_2 в HBr, причому

спочатку в інтервалі 10-20 об.% H_2O_2 в HBr швидкість його травлення зменшується. Швидкості розчинення InSb поступово зменшуються (від 10,5 до 0,5 мкм/хв) із збільшенням вмісту H_2O_2 в травильному розчині. Спостерігається залежність швидкості розчинення від легування зразка: швидкість розчинення InAs(Sn) та InAs зростає при підвищенні вмісту H_2O_2 в розчині, досягаючи максимального значення при 20 об.% H_2O_2, однак у випадку легованих зразків вона в 1,5 рази нижча (9 мкм/хв), ніж у нелегованих (13,5 мкм/хв). Такий вплив легування автори [6] пояснюють тим, що при взаємодії олова з розчином травника утворюються продукти взаємодії, які сповільнюють процес розчинення InAs. Бромвиділяючі травники, що містять 10-15 об.% H_2O_2 в HBr, пропонуються для травлення напівпровідників GaAs, InAs, InAs (Sn) та InSb зі швидкостями ХДП до 20 мкм/хв. В [7] досліджено хімічне травлення InSb в розчинах H_2O_2–HBr– органічна кислота (оксалатна, цитратна, лактатна), побудовано діаграми "склад травника – швидкість травлення" і розроблено поліруючі травники із швидкостями ХДП 2-16 мкм/хв. В роботі [8] більш детально досліджено закономірності хімічного розчинення InAs (111)A, InAs (111)B, InAs (Sn), GaAs, GaSb та InSb в розчинах H_2O_2–HBr–лактатна кислота, встановлено концентраційні межі областей поліруючих розчинів, проведено мікроструктурний і профілографічний аналізи поверхні після травлення. Показано, що повільна контрольована швидкість ХДП (0,5-9 мкм/хв) дозволяє застосувати травники H_2O_2–HBr–$C_3H_6O_3$ для фінішного полірування монокристалів і плівок, при цьому параметри шорсткості поверхні не перевищують 50 нм.

Метою даної роботи є дослідження фізико-хімічної взаємодії монокристалів нелегованого та легованого станумом GaAs, GaSb, InAs та InSb із сумішами H_2O_2–HBr з малим вмістом гідроген пероксиду, встановлення концентраційних меж розчинів за характером їх дії на поверхню напівпровідникового матеріалу, визначення лімітуючих стадій процесу розчинення, а також розробка і оптимізація повільних травників для хімічного полірування поверхні монокристалів методами хіміко-динамічного і хіміко-механічного полірування.

I. Методика експерименту

Для досліджень використовували такі монокристалічні зразки:

- GaAs нелегований, *n*-типу, орієнтація (100);
- GaSb нелегований, неорієнтований;
- InAs, нелегований *n*-типу, орієнтований у напрямку [111];
- InAs, легований Sn, $n = 2{,}6\times10^{16}$ см$^{-3}$, $\mu = 2{,}6\times10^4$ см^2/(В·с), орієнтація [111];
- InSb нелегований, *n*-типу, орієнтація (211).

Досліджувані пластини площею приблизно 0,5 см^2 і товщиною 1,5-2,0 мм механічно шліфували водними суспензіями абразивних порошків поступово зменшуючи діаметр зерна абразиву від 10 до 1 мкм. Потім зразки ретельно промивали в теплій воді з додаванням поверхнево-активних речовин, багаторазово в дистильованій воді і висушували на повітрі. Після механічного полірування пластини наклеювали неробочою стороною на кварцові підкладки за допомогою піцеїну, залишки якого з поверхні зразків та підкладок відмивали органічними розчинниками (ацетон, етиловий спирт). Перед дослідженнями хімічного розчинення з поверхні кристалів попередньо відшліфованих і механічно відполірованих, видаляли порушений шар товщиною 50-100 мкм швидким універсальним розробленим нами травником. Експерименти проводили на установці для ХДП з використанням методики диску, що обертається [1, 6], при T = 284-303 K та швидкості обертання диску γ = 26-120 хв$^{-1}$.

Травильні розчини готували з використанням 40 %-ої HBr і 35%-ої H_2O_2 (всі реактиви марки "х.ч."), охолоджуючи суміші для запобігання їх перегріву внаслідок хімічної взаємодії, що проходить між вихідними компонентами травників, та витримували їх протягом двох годин до повного припинення газовиділення реакції:

$$H_2O_2 + 2HBr = Br_2 + 2H_2O$$

Після травлення зразки промивали спочатку 0,1 М водним розчином $Na_2S_2O_3$, а потім великою кількістю дистильованої води та висушували в струмені повітря. Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення за допомогою багатообертового індикатора 1МИГП з точністю ± 0,5 мкм. Одночасно розчиняли по декілька зразків, причому різниця в вимірюваній товщині не перевищувала 5%.

Мікроструктуру поверхонь після травлення фотографували за допомогою універсального контрольного мікроскопу ZEISS JENATECH-INSPECTION з відеокамерою при збільшенні від 25× до 1600×. Шорсткість полірованої поверхні вимірювали за допомогою приладу DEKTAK 3030 AUTO II.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Враховуючи перспективність використання водних розчинів системи H_2O_2–HBr для обробки поверхні напівпровідникових матеріалів, а також той факт, що травильні розчини з малим вмістом гідроген пероксиду в бромидній кислоті для травлення напівпровідників типу $A^{III}B^V$ раніше детально не досліджувалися, нами обрано для дослідження концентраційний інтервал 2-20 об.% H_2O_2 в HBr, в якому за нашими припущеннями повинні формуватись травники з малими швидкостями полірування цих матеріалів.

Концентраційні залежності швидкостей розчинення монокристалів (v) в травильних композиціях H_2O_2–HBr при T = 291-293 K та γ = 86 хв$^{-1}$ представлено окремо для арсенідів GaAs, InAs (111)A, InAs (Sn) на рис. 1 та стибідів GaSb і

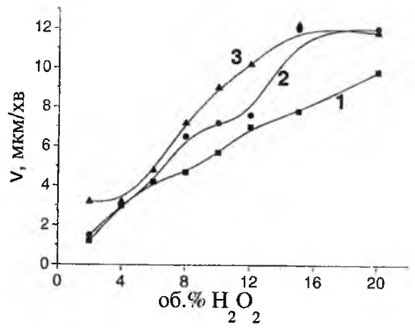


Рис. 1. Концентраційні залежності швидкості розчинення (мкм/хв) монокристалів GaAs – (1), InAs (111)A – (2), InAs(Sn) – (3) в розчинах H_2O_2–HBr, (T = 291-293 K, γ=86 хв$^{-1}$).

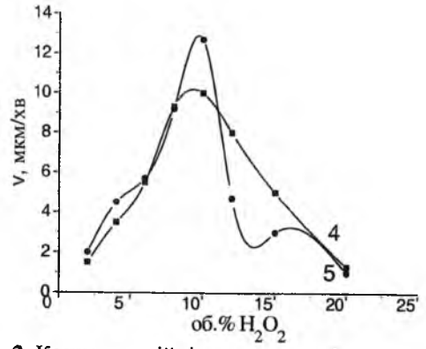


Рис. 2. Концентраційні залежності швидкості розчинення (мкм/хв) монокристалів GaSb – (1), InSb – (2) в розчинах H_2O_2–HBr, (T = 291-293 K, γ=86 хв$^{-1}$).

InSb на рис. 2. Виявлено, що визначну роль в характері хімічного травлення вказаних матеріалів відіграє розчинення їх аніонної підгратки, що відображається на характері кривих розчинення. Як видно з рис. 1, при збільшенні вмісту H_2O_2 від 2 до 20 об.% в HBr відбувається зростання швидкості розчинення досліджуваних арсенідів галію та індію в межах (мкм/хв): 1,2-9,8 для GaAs; 1,5-12 для InAs (111)A та 3,2-11,8 для InAs(Sn). В цих же умовах швидкості розчинення стибідів галію та індію спочатку зростають в розчинах інтервалу 2-10 об.% H_2O_2 в HBr відповідно в межах 1,5-10 мкм/хв для GaSb та 2-12,7 мкм/хв для InSb, а потім різко спадають (рис. 2).

Характер отриманої після хімічного травлення поверхні досліджених матеріалів також є різним для арсенідів і стибідів. Виявлено, що для монокристалів арсенідів GaAs, InAs (111)A, InAs(Sn) всі розчини досліджуваного інтервалу є поліруючими, в той час як для стибідів GaSb та InSb травильні суміші, що містять 2-10 об.% H_2O_2 в HBr, мають полірувальні властивості, а неполіруючі розчини зафіксовано при вмісті 12-20 об.% H_2O_2 в HBr.

Для визначення процесів, які протікають під час розчинення GaAs, InAs (111)A, InAs (Sn), GaSb та InSb були проведені кінетичні дослідження і побудовано залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску в інтервалі γ=36-120 хв$^{-1}$ при T = 292 K та від температури травника в інтервалі T = 284-303 K при γ= 86 хв$^{-1}$ в розчині складу (об. ч.): 6 H_2O_2 + 94 HBr. Залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску будували в координатах v^{-1}–$\gamma^{-1/2}$, а від температури – в координатах $ln\ v - 10^3/T$.

Як видно з рис. 3 всі наведені прямі для GaAs,

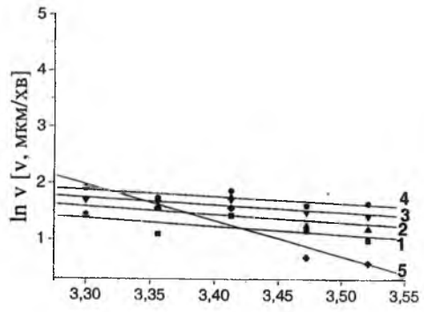


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) монокристалів GaAs – (1), InAs (111)A – (2), InAs(Sn) – (3), GaSb – (4), InSb – (5) від швидкості обертання диску (T = 292 K) в розчині складу (об.%): 6 H_2O_2 + 94 HBr.

InAs (111)A, InAs (Sn), GaSb та InSb екстраполюються в початок координат. Це свідчить про те, що процес розчинення вказаних матеріалів лімітується стадією дифузії. З результатів дослідження температурних залежностей швидкостей

Таблиця 1

Уявна енергія активації (E_a) та логарифм передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення GaAs, InAs, InAs (Sn), GaSb та InSb в розчині H_2O_2–HBr

Напівпровідник	Склад розчину (об.ч.): 6 H_2O_2 + 94 HBr)	
	E_a, кДж/моль	ln C_E
GaAs	12,1	1,82
InAs (111)A	11,5	1,82
InAs (Sn)	10,5	1,77
GaSb	9,6	1,74
InSb	52,8	3,13

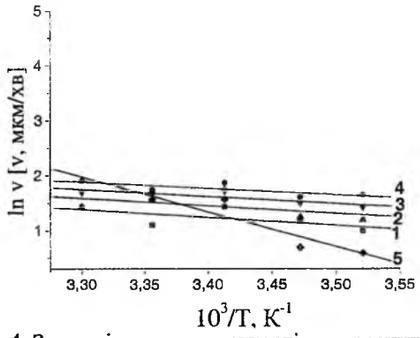


Рис. 4. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) монокристалів GaAs – (1), InAs (111)A – (2), InAs(Sn) – (3), GaSb – (4), InSb – (5) від температури (γ = 86 хв$^{-1}$) в розчині складу (об.%): 6H_2O_2 + 94 HBr.

розчинення (рис. 4) розраховані значення уявної енергії активації (E_a) (табл. 1). Для напівпровідникових матеріалів GaAs, InAs (111)A, InAs (Sn) та GaSb вони не перевищують 35 кДж/моль, що свідчить про дифузійний механізм процесу їх розчинення [9]. Для InSb значення E_a складає 52,8 кДж/моль, що суперечить результатам, які були одержані при дослідженні швидкості розчинення від швидкості обертання диску (дифузійне лімітування) і може бути пояснено тим, що в змішаній кінетиці, переважають дифузійні стадії.

Таким чином, проведеними дослідженнями встановлено, що бромвиділяючі розчини із вмістом 2-20 об.% H_2O_2 в HBr можуть бути використані як основа поліруючих травильних композицій для ХДП монокристалів арсенідів GaAs, InAs (111)A, InAs (Sn), а травники інтервалу 2-10 об.% H_2O_2 в HBr – для ХДП монокристалів стибідів GaSb та InSb, оскільки розчинення всіх цих матеріалів в таких розчинах лімітується переважно дифузійними стадіями. Оптимізовано склади поліруючих травників H_2O_2–HBr і підібрано технологічні режими для хімічної обробки поверхні монокристалічних пластин вказаних напівпровідників (видалення порушеного шару після шліфування, контрольоване зменшення товщини пластин, фінішне полірування).

Висновки

В результаті дослідження характеру хімічної взаємодії монокристалів нелегованого та легованого станумом InAs, GaAs, GaSb та InSb з бромвиділяючими травильними композиціями H_2O_2–HBr визначено кінетичні закономірності процесу розчинення і встановлено, що розчини з невеликим вмістом H_2O_2 (2-10 об.%) в HBr є найбільш перспективними для формування на їх основі поліруючих травильних композицій для ХДП досліджуваних напівпровідникових матеріалів.

[1] В.А. Перевощиков. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников. // *Высокочистые вещества*, (2), сс. 5-29 (1995).

[2] S.N. Chu, C.M. Jodlauk, A.A. Ballman. New dislocation etchant for InP // *J. Electrochem.*, **129** (2), pp. 352-354 (1982).

[3] P.H.L. Notten, A.A.J.M. Damen. The electrochemistry of InP in Br_2/HBr solutions and its relevance to etching behavior // *Appl. Surf.*, **28** (4), pp. 331-344 (1987).

[4] О.С. Чернюк, З.Ф. Томашик, В.І. Гриців, В.М. Томашик, В.М. Кашпор. Хімічна взаємодія GaSb та GaAs з травильними композиціями систем HNO_3–HBr(HCl)–H_2O // *Фізика і хімія твердого тіла.*, **4** (4), сс. 693-699 (2003).

[5] З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Н.В. Кусяк. Травильні композиції на основі розчинів HNO_3–HBr–розчинник для хімічної обробки поверхні InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.* (42), сс. 80-83. (2007).

[6] З.Ф. Томашик, Н.В. Кусяк, В.Н. Томашик. Химическое травление InAs, InSb и GaAs в растворах системы H_2O_2–HBr // *Неорган. Материалы.*, **38** (5), сс. 535-538, (2002).

[7] Н.В. Кусяк, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик. Рідкофазне травлення антимоніду індію бромвиділяючими розчинами систем H_2O_2–HBr–органічна кислота // *Нові технології.*, **3**(9), сс. 12-16 (2005).

[8] З.Ф. Томашик, И.А. Шелюк, В.Н. Томашик, И.Б. Стратийчук, А.С. Чернюк. Химко-динамическое полирование монокристаллов GaAs, GaSb, InAs и InSb травителями H_2O_2–HBr–молочная кислота // *Вопросы химии и химической технологии.*, **5**, сс. 117-120 (2009).

[9] Б.Д. Луфт, В.А. Перевощиков, Л.Н. Возмилова и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. Радио и свіязь, М. 136 с. (1982).

I.O. Shelyuk[1], Z.F. Tomashik[1], V.M. Tomashik[1], I.B. Stratiychuk[1], R.O. Denysyuk[2]

Chemical Interaction of the GaAs, GaSb, InAs and InSb Single crystals with H_2O_2–HBr Aqueous Solutions

[1]*Institute of Semiconductor Physics, NASU, Prospekt Nauki 45, 03028, Kyiv, Ukraine*
[2]*Zhytomyr State University named after Ivan Franko, Zhytomyr, 40, V. Berdichevskaya Str*

Chemical interaction of the GaAs, GaSb, InAs, InAs (Sn) and InSb single crystals with H_2O_2–HBr aqueous solutions has been investigated. The dependences of its dissolution rate versus etchant composition, stirring and temperature has been determined and limiting stages of the dissolution process has been ascertained. The composition of the polishing etchants and chemical dynamic polishing schedule have been optimized.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 416-427

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 416-427

УДК 544.77.023.522:543.456:548.75 PACS 61.46.DF 78.30.AM 68.37.-D ISSN 1729-4428

І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, Л.І. Миронюк

Будова та морфологія частинок TiO_2, одержаних рідкофазним гідролізом $TiCl_4$

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76025, e-mail: chvl@email.ua. тел: +38 0342 59-60-29

З'ясовано, що реакційна взаємодія $TiCl_4$ з концентрованою хлористоводневою кислотою приводить до утворення титановмісних гідрокомплексів $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$. Збільшення pH середовища від -3,3 до 14,3 обумовлює зростання ступеня гідроксильованості атомів титану і відповідно зміну хімічного складу комплексів $[Ti(OH)_n(OH_2)_{6-n}]^{(4-n)}$, де $n = 0 \div 6$.

Нагрівання та витримка розчину титановмісного прекурсора для синтезу діоксиду титану, що містить гідроксильовані атоми титану, при температурі $40 \div 60$ °C сприяє зародженню та зростанню кристалічних частинок TiO_2. Формування власне анатазу, брукіту або рутилу залежить від структурних характеристик молекул прекурсора. Кристалізація необхідної фази діоксиду титану забезпечується тільки у випадку рівності середніх значень відстаней Ti–O для молекул титановмісного гідрокомплексу та в октаедрах TiO_6 кристалічної модифікації TiO_2.

Показано, що змінюючи ступінь гідроксильованості атомів титану прекурсора, який перебуває у вигляді розчину гідрокомплексів, можна корегувати його структурні характеристики і у такий спосіб забезпечувати одержання оксидного матеріалу з наперед заданою будовою.

Ключові слова: діоксид титану, тетрахлорид титану, хлористоводнева кислота, гідроліз, анатаз, брукіт, рутил, титановмісні гідрокомплекси.

Стаття поступила до редакції 14.12.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Функціональні можливості діоксиду титану в значній мірі залежать від ступеня дисперсності матеріалу, морфології та кристалічної будови його частинок. Сучасні хімічні технології дозволяють отримувати даний матеріал у вигляді пористого ксерогелю, аерогелю, сферичних частинок, стержнів, волокна або трубок із структурою анатазу, брукіту та рутилу [1–5].

Діоксид титану використовується в якості електродного матеріалу фотогальванічних пристроїв, що здійснюють розклад води на водень та кисень [6–8], сенсибілізованих електрохімічних комірок, призначених для перетворення енергії сонячного випромінювання в електричну [9–11], фотокаталізатора для деструкції токсичних органічних речовин [12–14].

На його основі виготовляють фотонні матеріали для сучасних оптичних приладів [15–17], плівкові електрохромні покриття [18–20], газові сенсори [21–23]. Активна окиснююча дія опроміненого TiO_2 може бути використана для знешкодження ракових клітин [24–26].

Значна кількість публікацій та патентів, що стосується розробки нових способів синтезу ультрадисперсного діоксиду титану, базується на золь-гель технології [27–29]. Цей метод передбачає хімічну конверсію розчинів титановмісних неорганічних солей або титаноорганічних речовин у колоїдний продукт безпосередньо в рідкофазному реакційному середовищі [30].

В якості титановмісного прекурсора при одержанні діоксиду титану використовуються хлориди титану $TiCl_3$ або $TiCl_4$; сульфат, нітрат або хлорид титанілу $TiOSO_4$, $TiO(NO_3)_2$, $TiOCl_2$; титанілщавелева кислота $H_2[TiO(C_2O_4)_2]$; титанат натрію $Na_2Ti_3O_7$; алкоксиди титану – $Ti(OCH_2CH_3)_4$, $TiO[CH(CH_3)_2]_4$ або $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ [31–36].

Із наведеного переліку прекурсорів для новітніх технологій, що зорієнтовані на одержання TiO_2 в промислових масштабах, найбільшу перспективу має тетрахлорид титану $TiCl_4$. Це зумовлено, в першу чергу, його доступністю і відповідно економічною доцільністю.

При рідкофазному синтезі діоксиду титану з використанням в якості прекурсора $TiCl_4$ переважно отримують високогідратований продукт $TiO_2 \cdot nH_2O$ [37–39]. З метою зменшення вмісту води і прискорення кристалізації матеріалу його прожарюють при температурі > 500 °C [40]. Однак при зазначеній температурі наночастинки TiO_2 активно спікаються і суттєво зменшують свою питому поверхню.

Інтенсифікацію кристалізаційного процесу забезпечують шляхом об'єднання золь-гель технології з гідро- або розчинотермальними методами одержання діоксиду титану [41–44]. Таке поєднання ускладнює технологічний процес і змушує дослідників вишукувати більш ефективні технології отримання кристалічних модифікацій діоксиду титану.

Для забезпечення стабільного pH реакційного середовища і належних умов для кристалізаційного процесу доцільним є використання так званого титаніл-хлоридного прекурсора. Його отримують змішуючи $TiCl_4$ з дистильованою водою при температурі близькій до 0 °C [35].

Прекурсор, одержаний у такий спосіб, умовно позначають формулою $TiOCl_2$. Вона не відповідає реальному хімічному складу молекул, оскільки не вказує на ступінь гідроксильованості атомів титану та утворення комплексних групувань із іонами реакційного середовища.

Нез'ясованість хімічної природи титановмісного прекурсора, його поведінки при різних pH реакційного середовища, впливу температури, інших хімічних чинників на перебіг конденсаційних процесів гальмує розробку нових технологій щодо одержання діоксиду титану з передбачуваними фізико-хімічними властивостями.

У даній роботі ставилась мета дослідити хімічний склад молекул, що утворюються в результаті солянокислотного гідролізу тетрахлориду титану, з'ясувати вплив чинників, а саме: pH реакційного середовища, його температури, добавок органічних речовин на поліконденсаційний процес, морфологію та структуру наночастинок TiO_2.

I. Методи дослідження синтезованих зразків TiO_2

Рентгенографування дослідних зразків діоксиду титану проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

У якості базового зразка використали діоксид титану з розмірами кристалітів 3÷10 мкм (фірма SIGMA-ALDRICH, США). Повна ширина на половині висоти його дифракційного рефлексу для кута $2\theta = 26{,}634°$ становила 0,367.

Повнопрофільний рітвелдівський аналіз отриманих дифрактограм TiO_2 виконувався з використанням програмного забезпечення FULLPROF, в якому симуляційне відтворення форми ОКР здійснювали за методикою Рітвелда [45]. Оскільки рефлекси на дифрактограмах досліджуваних матеріалів та базового зразка є згорткою компонентів у формі аналітичних функцій Гауса та Лоренца, тому уширення дифракційних рефлексів, зумовлене впливом дисперсності зразка, є лінійною комбінацією сферичних гармонік.

Вклад розміру та форми областей когерентного розсіювання матеріалу $\beta_{\vec{H}}$ в інтегральну ширину рефлексу з дифракційним вектором $\vec{H}$ розраховували за формулою

$$\beta_{\vec{H}} = \frac{\lambda}{\cos\theta} \sum_{hkl} a_{hkl} y_{hkl}\left(\Theta_{\vec{H}}, \Phi_{\vec{H}}\right), \qquad (1)$$

де $y_{hkl}(\Theta_{\vec{H}}, \Phi_{\vec{H}})$ – дійсні частини сферичних гармонік, розрахованих за методикою [46];

$\Theta_{\vec{H}}$, $\Phi_{\vec{H}}$ – сферичні координати вузла оберненої гратки на поверхні сфери Евальда з радіусом $|\vec{H}| = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Числові коефіцієнти a_{hkl} визначалися за Лауе-класом симетрії кристалічної гратки досліджуваного матеріалу.

Апроксимацію дифракційного профілю рефлексів здійснювали суперпозицією псевдо-Войтівських функцій за методикою Томсона-Кокса-Хастінга [47].

Основні параметри групування TiO_6, а саме: відстань Ti–O в екваторіальній і аксіальній площині та відповідно середня відстань між атомами кисню й титану, розраховані прямим методом і уточнені методом найменших квадратів у повноматричному анізотропному наближенні з допомогою коплексу програм SHELXL-97 [48].

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) вихідних реагентів для синтезу діоксиду титану записані на приладі SPECORD M80 у діапазоні 300–4000 $см^{-1}$. Зразки для запису на ІЧ-спектрометрі готувались так: маленька крапелька гідролізату (5 мг) змішувалась із сухим KBr у співвідношенні 1:100 і перетиралась у вібраційному млині 5 хвилин; суміш пресувалась у стандартні прозорі пластинки.

ІЧ спектри зразків TiO_2 записували з допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали у вібраційному млині 10 хвилин. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром 20 х 5 $мм^2$.

Морфологію частинок діоксиду титана досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) – прилади JEM-100 CX II та JSM 2100F. Прискорююча напруга при роботі TEM становила відповідно 100 кВ та 200 кВ.

Термічну дегідратацію дослідних зразків вивчали методом дериватографії (синхронний термоаналізатор NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, ФРН) при швидкості нагрівання 10 град · $хв^{-1}$.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

При змішуванні $TiCl_4$ з водою відбувається бурхлива екзотермічна реакція, яка супроводжується виділенням хлористого водню і приводить до утворення прозорої рідкої маси блідо-зеленого кольору. Для порівняння реакція $SiCl_4$ з водою

проходить з поглинанням теплової енергії [49]. Швидкий перебіг процесів гідролізу тетрахлориду кремнію, поліконденсації утворених молекул $Si(OH)_4$ забезпечує миттєве формування частинок SiO_2 [50]. З метою сповільнення швидкості гідролізу на початковому етапі реакційної взаємодії прекурсорів з водою здійснюється закислення водного середовища з утворенням концентрованої хлористоводневої кислоти. Враховуючи дану особливість, у наших дослідженнях гідролізуючим прекурсором служила концентрована хлористоводнева кислота.

Гідроліз $TiCl_4$ до утворення розчину титановмісного гідрокомплексу здійснювали з використанням льодяної бані. Охолоджену до температури $0 \div -5$ °С хлористоводневу кислоту густиною 1,180 г · см$^{-3}$ малими порціями при перемішуванні вводили у тетрахлорид титану. Температура реакційного середовища при цьому не перевищувала $15 \div 30$ °С.

Масове співвідношення між реагентами $[TiCl_4]/[H_2O]$ становило 1,4 : 1,0. Після завершення процесу гідролізу $TiCl_4$ густина одержаного продукту при температурі 20 °С складала 1,515 г · см$^{-3}$.

Отриманий розчин титановмісних гідрокомплексів використовували як прекурсор для синтезу кристалічних модифікацій TiO_2. У таблиці 1 наведені умови одержання дослідних зразків діоксиду титану.

Оскільки поліконденсаційні процеси можуть здійснюватися у середовищі з pH > 0,5, одержаний концентрований розчин розбавляли дистильованою водою, пероксидом водню, додавали порошкоподібний $NaHCO_3$ або водний розчин NaOH. Ефективним щодо розкислення середовища виявився спосіб, який передбачає застосування розчину пероксиду водню. Реакційна взаємодія H_2O_2 з хлористоводневою кислотою приводить до утворення молекул газоподібного хлору та забезпечує зменшення вмісту хлористого водню:

$$2HCl + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + Cl_2. \qquad (2)$$

Для активації процесів зародження та зростання наночастинок TiO_2 розчин прекурсора витримували при температурі 40–60 °С впродовж 3–6 годин.

В умовах кислого дисперсійного середовища з pH ~ 0,5 ÷ 2,0 утворюються проточастинки стержнеподібного рутилу діаметром $3 \div 6$ нм і довжиною 8–13 нм (таблиця 2, зразки 1–3). Із проточастинок формуються вторинні стержневидні частинки діаметром $15 \div 25$ нм та довжиною 50–80 нм (рис. 1, а). У свою чергу вторинні стержневидні частинки можуть об'єднуватися в сноповидні (рис. 1, б) або квітковидні (рис. 1, в) асоціати розміром 150–250 нм.

У слабокислому та слаболужному середовищі з pH ~ 3,0 ÷ 8,0 утворюються еліпсоїдні наночастинки анатазу та брукіту (таблиця 2, зразки 4–5). Діаметр еліпсоїдних частинок становить $3 \div 6$ нм, а їх довжина рівна 4–10 нм (рис. 2, а). Із наночастинок анатазу та брукіту при висушуванні сконцентрованої дисперсії формуються агрегати розміром $10 \div 30$ нм (рис. 2, б). На рисунках 3 і 4 приведені рентгенограми дослідних зразків діоксиду титану.

За даними електрофоретичних вимірювань [51] ізоелектрична точка (PZC) для кристалічних модифікацій TiO_2 знаходиться при pH ~ 5,5 ÷ 6,5. Інші дослідники [52–53] вважають, що значення PZC на шкалі pH для діоксиду титану може змінюватися в межах від 2,0 до 8,9 в залежності від способу одержання оксидного матеріалу, його структури та наявності домішок.

Значні зміни реологічного стану дисперсійного середовища нами спостерігаються при pH ~ 4,4. Ізоелектричний стан більшої частини молекул прекурсора обумовлював швидкий перебіг поліконденсаційного процесу. Це приводило до утворення великої кількості малих частинок, які структурували дисперсійне середовище і викликали його загущення. В одержаному за даних умов порошковому продукті (дослідний зразок 5) вміст брукіту перевищує вміст анатазу.

Результати досліджень засвідчують, що у слабокислому середовищі (pH ~ 4,4 ÷ 6,0) утворюються одночасно наночастинки анатазу та брукіту. Причина, що обумовлює одержання двофазного порошкового матеріалу, криється у будові титановмісного прекурсора, а саме в тому,

Таблиця 1

Параметри одержання дослідних зразків TiO_2

№ дослідного зразка	Умови синтезу				
	Розкислювач	Модифікатор форми частинок	pH середовища	Температура реакційного середовища, °С	Тривалість синтезу, год.
1	H_2O	-	0,5	40	6
2	H_2O_2	-	1,5	40	5
3	H_2O_2	C_2H_5OH	2,0	40	5
4	NaOH	-	3,7	60	4
5	$NaHCO_3$	C_2H_5OH	4,4	60	3
6*	$NaHCO_3$	-	8,0	60	6

* – на початковому етапі синтезу малі частинки TiO_2 відділяли від реакційного середовища з pH ~ 11,0 ÷ 11,5 і подальшу їх кристалізацію вели у водному середовищі при pH ~ 5,0.

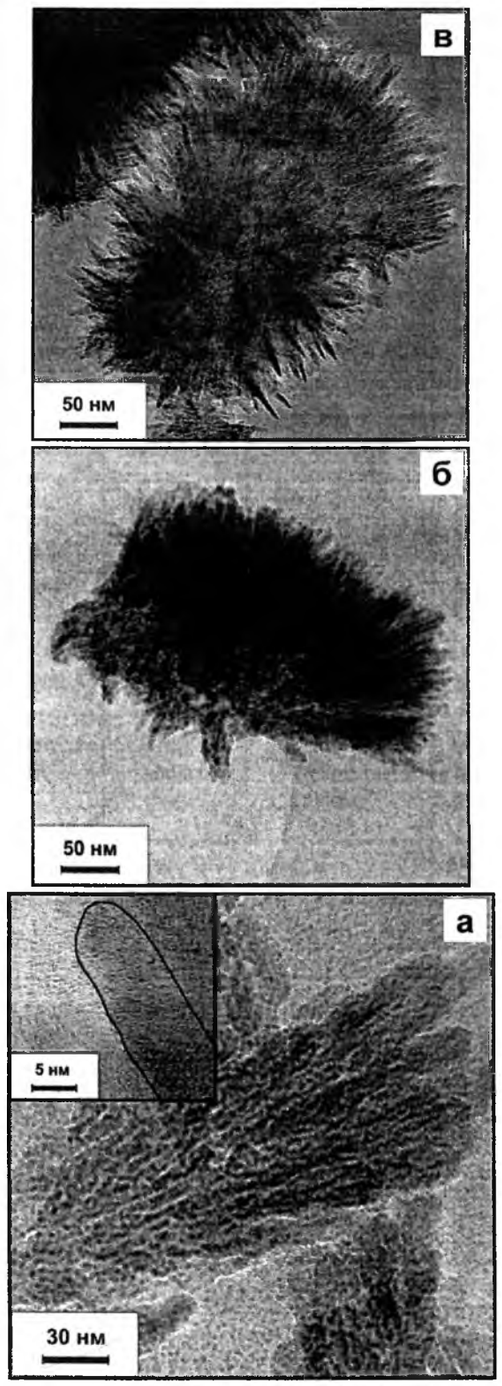


Рис. 1. Зображення стержневидних проточастинок рутилу (а) та сформованих з них снопоподібних (б) та квіткоподібних (в) асоціатів.

що при вказаних значеннях pH тільки три валентні електрони атомів титану в молекулі прекурсора задіяні на утворення хімічного зв'язку з ОН групою.

Для запобігання кристалізації брукіту в дослідному зразку 6 формування зародків анатазу здійснювали у реакційному середовищі з

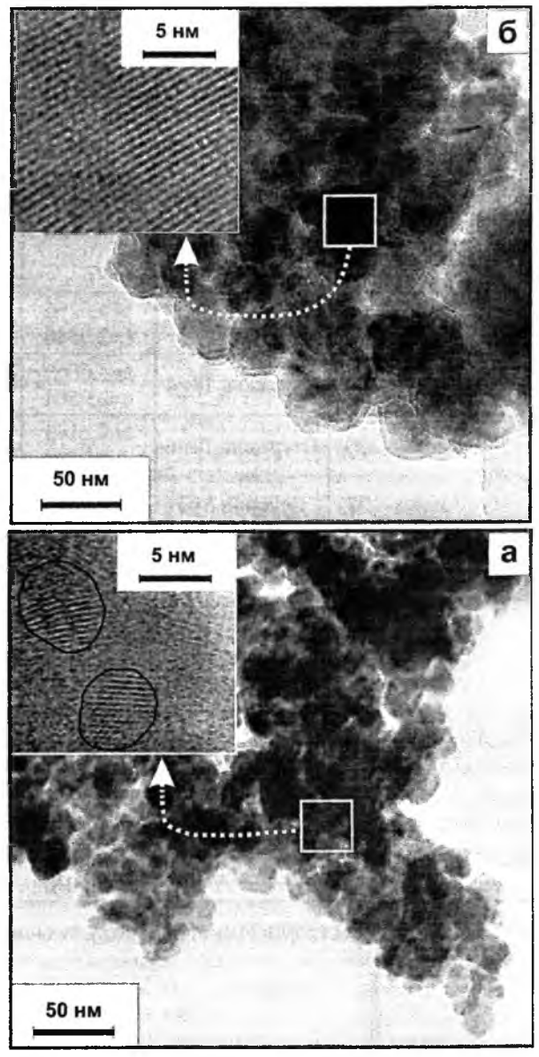


Рис. 2. Зображення асоціатів, сформованих із еліпсоїдних проточастинок анатазу перед прожарюванням (а) та після прожарювання TiO_2 при температурі 260 °С (б).

pH ~ 11,0÷11,5 впродовж 15 хвилин при температурі 60 °С. Одержаний рентгеноаморфний продукт TiO_2 відділяли від дисперсійного середовища з допомогою вакуум-фільтра та промивали його дистильованою водою для вилучення NaCl.

Подальшу кристалізацію частинок здійснювали у підкисленому до pH ~ 5,0 водному середовищі також при температурі 60 °С.

ІЧ спектри вихідних реагентів – $TiCl_4$, хлористоводневої кислоти, а також продуктів їх реакційної взаємодії приведені на рисунку 5.

Смуги 1629, 1609 см$^{-1}$ та 3371 см$^{-1}$ у спектрі хлористоводневої кислоти пов'язані відповідно з асиметричними та симетричними коливаннями зв'язків О–Н у групуванні $H_5O_2^+$ хлористоводневої кислоти [55–57]. В ІЧ спектрі дистильованої води реєструються смуги 3410 та 1640 см$^{-1}$ [58].

Таблиця 2

Фазовий склад та структурні характеристики дослідних зразків TiO_2

№ дослідного зразка	Фазовий склад, об'ємн. %	Форма та розміри ОКР, нм	Параметри комірки, Å	Похибка вимірювання параметрів	Параметри групування TiO_6		
					Відстань Ti–O (екваторіальна), Å	Відстань Ti–O (аксіальна), Å	Середня відстань Ti–O, Å
1	Рутил – 100	Стержень 8×3	a=4,6266 c=2,9540	Δa=±0,0033 Δc=±0,0017	4 × 1,9517	2 × 1,9956	1,9663
2	Рутил – 100	Стержень 13×4	a=4,6069 c=2,9504	Δa=±0,0021 Δc=±0,0012	4 × 1,9469	2 × 1,9871	1,9670
3	Рутил – 100	Стержень 12×6	a=4,6143 c=2,9538	Δa=±0,0005 Δc=±0,0003	4 × 1,9495	2 × 1,9903	1,9631
4	Анатаз – 97	Еліпсоїд 5×3	a=3,8142 c=9,5275	Δa=±0,0017 Δc=±0,0045	4 × 1,9508	2 × 1,9744	1,9586
	Брукіт – 3	Еліпсоїд 7×4	a=9,2730 b=5,4194 c=5,2645	Δa=±0,0100 Δb=±0,0026 Δc=±0,0129	2,0034 1,9754 2,0048 1,9547	2,0544 1,8968	1,9597* 1,9815
5	Анатаз – 43	Еліпсоїд 4×3	a=3,8174 c=9,5104	Δa=±0,0002 Δc=±0,0045	4 × 1,9555	2 × 1,9667	1,9592
	Брукіт – 57	Еліпсоїд 4×3	a=9,5230 b=5,4431 c=5,1390	Δa=±0,0002 Δb=±0,0011 Δc=±0,0024	1,9965 1,9479 2,0020 1,9289	2,0210 1,8661	1,9580* 1,9604
6	Анатаз – 100	Еліпсоїд 20×15	a=3,7840 c=9,5070	Δa=±0,0006 Δc=±0,0013	4 × 1,9344	2 × 1,9737	1,9475

* – відстань від атомів кисню до центру октаедрів TiO_6.

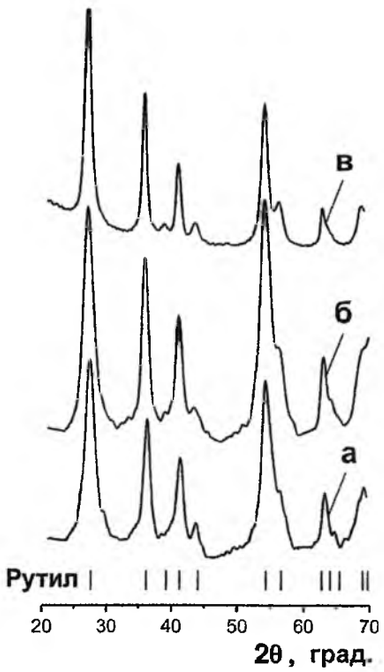


Рис. 3. Рентгенограми дослідних зразків TiO_2 одержаних за різних умов синтезу: 1 (а), 2 (б) та 3 (в).

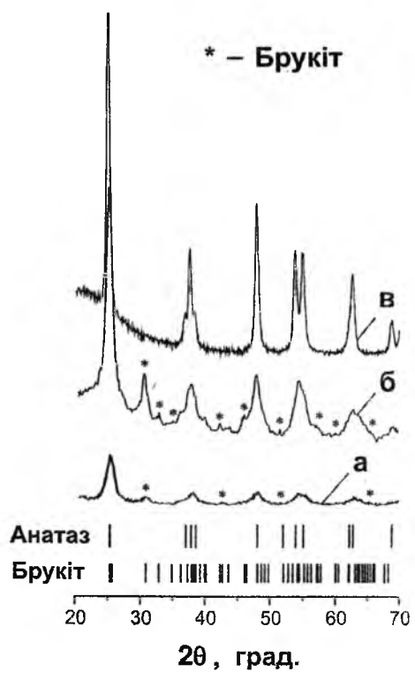


Рис. 4. Рентгенограми дослідних зразків TiO_2 одержаних за різних умов синтезу: 4 (а), 5 (б) та 6 (в).

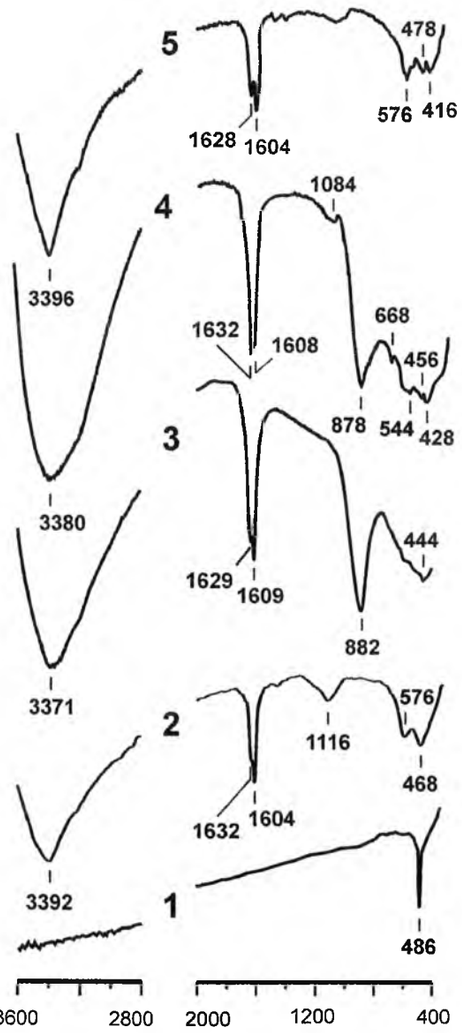


Рис. 5. ІЧ спектри $TiCl_4$ (1), хлористоводневої кислоти (2), розчинів титановмісних гідрокомплексів $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$ (3), $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ (4) та $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^{+}$ (5).

У спектрі розчину титановмісного прекурсора (рис. 5, спектр 3) реєструється інтенсивна смуга при 882 $см^{-1}$, що належить симетричним коливанням титанокисневих групувань (мода A_{2u}) та середня за інтенсивністю смуга при 444 $см^{-1}$, яка обумовлена їх виродженими коливаннями (мода E_u) [59–61].

Реакцію між тетрахлоридом титану та хлористоводневою кислотою можна записати у вигляді рівняння:

$$TiCl_4 + 8H_2O \xrightarrow{H_5O_2^+} [Ti(OH_2)_6]^{4+} + 4HCl + O_2. \quad (3)$$

Автори [62] першими дійшли висновку, що при гідролізі $TiCl_4$ утворюються катіонні гідрокомплекси $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$.

Із збільшенням pH середовища зростає ступінь гідроксильованості атомів титану в титановмісних гідрокомплексах (таблиця 3).

Таблиця 3

Залежність хімічного складу титановмісних гідрокомплексів від pH середовища [63]

pH середовища	Хімічна формула іонного гідрокомплексу
-3,3	$[Ti(OH_2)_6]^{4+}$
-1,3	$[Ti(OH)(OH_2)_5]^{3+}$
1,0	$[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$
3,7	$[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^{+}$
6,7	$[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^{0}$
10,2	$[Ti(OH)_5(OH_2)]^{-}$
14,3	$[Ti(OH)_6]^{2-}$

Узагальнену формулу титановмісного гідрокомплексу, яка враховує наявність гідроксильних груп та молекул води, можна записати у вигляді $[Ti(OH)_n(OH_2)_{6-n}]^{(4-n)}$, де n – ступінь гідроксильованості атомів титану (n = 0 ÷ 6).

Аналізуючи спектр 4 на рисунку 5 розчину титановмісного гідрокомплексу при pH ~ 1,0 можна зауважити, що смуга коливної моди A_{2u} титанокисневих групувань зменшує свою інтенсивність і її максимум зміщується до 878 $см^{-1}$, а смуга коливної моди E_u розщеплюється на дві смуги з максимумами при 428 $см^{-1}$ та 456 $см^{-1}$. Крім цього, реєструється нова смуга при 544 $см^{-1}$. Зазначені зміни для спектру молекул прекурсора пов'язані у першу чергу з утворенням нового катіонного комплексу $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$, в якому довжина титанокисневого зв'язку >TiOH групування є коротшою за довжину даного зв'язку в групуванні $>TiOH_2$.

У титановмісному гідрокомплексі $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^{+}$, який утворюється при pH = 3,7, збільшення кількості OH груп до трьох приводить до порушення симетрії в TiO_6 групуваннях. Зміни у будові молекул титановмісного гідрокомплексу проявляються в ІЧ спектрі зникненням смуги коливної моди A_{2u} (рис. 5, спектр 5). Одночасно виразно проявляються смуги коливної моди E_u з максимумом при 416, 478 $см^{-1}$ та нової смуги при 576 $см^{-1}$.

Відновлення симетрії TiO_6 групувань у гідрокомплексах аніонного типу $[Ti(OH)_5(OH_2)]^{-}$ та $[Ti(OH)_6]^{2-}$, що утворюються в лужному середовищі, повинно б відтворювати в ІЧ спектрах смугу в околі 878 $см^{-1}$. Однак, швидкоплинність поліконденсаційних процесів за участю гідроксильованих прекурсорів обмежує можливість дослідження їх молекулярної будови.

У ряду поліморфних модифікацій TiO_2 рутил-брукіт-анатаз кількість спільних ребер між октаедрами TiO_6 збільшується. Це обумовлює зменшення питомої густини матеріалів – 4,274; 4,123 та 3,895 $г \cdot см^{-3}$ [64], об'єму октаедрів TiO_6 в матеріалах приведеного ряду, а також середньої

довжини зв'язку Ti–O. За даними [65] середня довжина зв'язку Ti–O при температурі 25 °C для рутилу становить 1,959 Å, брукіту – 1,951 Å, анатазу – 1,949 Å. Вказана величина для брукіту визначена за відстанями від аніонів кисню до центру октаедрів TiO_6.

Фізико-хімічні властивості брукіту в порівнянні з анатазом та рутилом є менш дослідженими, оскільки його у чистому вигляді неможливо отримувати при стандарних умовах. Наприклад, автори [66] монофазний брукіт одержують гідротермальним методом при температурі 110–200 °C.

Чинники, які впливають на формування кристалічних модифікацій TiO_2 при його рідкофазному синтезі на даний час є нез'ясовані. Найбільш ймовірно, що на структуроутворюючі процеси при одержанні діоксиду титану має вплив просторова будова титановмісного прекурсора.

В еліпсоїдних частинках анатазу розміром ~ 4 × 3 нм у поверхневому шарі товщиною, рівною довжині зв'язку Ti–O, міститься понад 15% атомів даного оксидного матеріалу. Ці дані дозволяють зрозуміти, що симетрія значної кількості TiO_6 октаедрів малих частинок TiO_2 є порушеною у зв'язку з утворенням на поверхні частинок групувань > TiOH та $>TiOH_2$. За таких умов моди симетричних коливань титанокисневих групувань стають неактивними.

У спектрах малих частинок TiO_2 ми спостерігаємо утворення широкої смуги 1000–400 $см^{-1}$, в якій не вдається розрізнити смуги коливної моди A_{2u} анатазу 755 $см^{-1}$ [67–69] та рутилу 796 $см^{-1}$ [70–72].

Валентні коливання O–H зв'язку адсорбованих молекул води реєструються в спектрах діоксиду титану широкою смугою з максимумом при 3348–3375 $см^{-1}$ (рис. 6 і 7). Деформаційним коливанням даного зв'язку належить слабка за інтенсивністю смуга 1632–1620 $см^{-1}$.

У довгохвильовій області ІЧ спектру чітко виділяються смуги коливної моди E_u рутилу 428–426 $см^{-1}$ (дослідний зразок 1) та анатазу 460 $см^{-1}$ (дослідний зразок 6).

Чітка кореляція між середньою відстанню Ti–O в октаедрах TiO_6 поліморфних модифікаціях діоксиду титану (таблиця 2) та частотою смуг поглинання коливної моди E_u для рутилу 426–428 $см^{-1}$ (рис. 6), анатазу 460 $см^{-1}$ (рис. 7) та брукіту 450 $см^{-1}$ [69] дала нам можливість визначити графоаналітичним способом середнє значення довжини зв'язків Ti–O в прекурсорах з різним ступенем гідроксильованості атомів титану. Похибка розрахунку не перевищувала ± 0,0005%.

У молекулах базового прекурсора $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$ коливна мода E_u проявляється в спектрі смугою 444 $см^{-1}$. Середнє значення довжини зв'язку Ti–O для даних молекул становить 1,9624 Å. Це значення є проміжним між середньою довжиною титанокисневого зв'язку в рутилі та анатазі. Нерівність значень даного показника в прекурсорі та у матеріалі TiO_2 є однією з причин, що обмежує можливість утворення із даного прекурсора оксидного матеріалу.

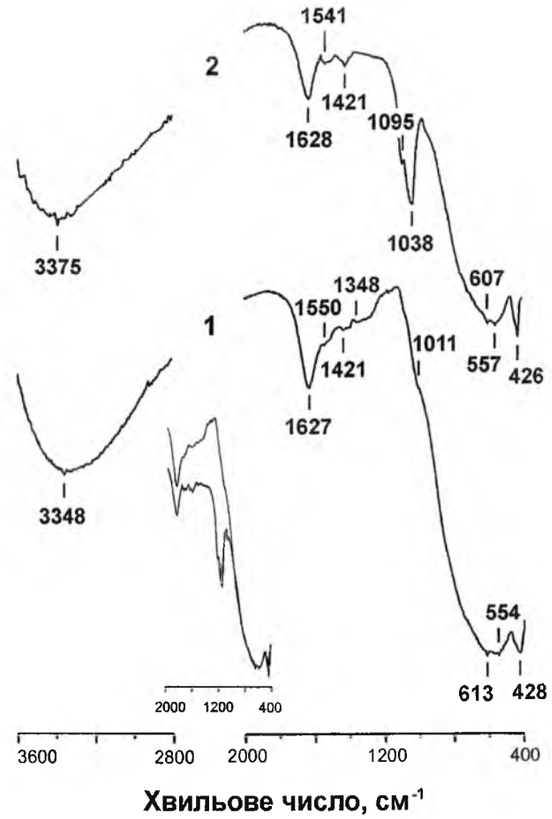


Рис. 6. ІЧ спектри рутильного діоксиду титану, одержаного за умов досліду 2 (1) та після його прожарювання при температурі 260°C (2).

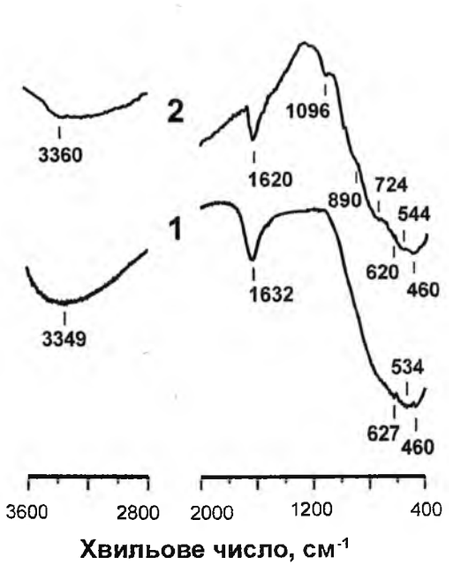


Рис. 7. ІЧ спектри анатазного діоксиду титану, одержаного за умов досліду 6 (1) та після його прожарювання при температурі 260 °C (2).

Приєднання ОН груп до атомів титану в молекулах прекурсора та утворення ковалентних титанокисневих зв'язків приводить до ослаблення

вказаних зв'язків у групуваннях $>TiOH_2$. Тому в прекурсорі $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$, що одержується у середовищі з pH ~ 1,0 в зазначеній ділянці його спектру (рис. 5, спектр 4), смуга коливної моди E_u розширюється, а її максимум зміщується до 428 $см^{-1}$. Середня довжина зв'язків Ti–O в молекулах цього прекурсора становить 1,96 Å. Дане значення є рівним середньому значенню відстані Ti–O у рутилі [65], тому очікуваною кристалічною фазою, що формується за участю такого прекурсора, є рутил.

В іншому прекурсорі $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^+$, який є стійким у середовищі з pH ~ 3,7 ÷ 4,0, встановлюється баланс довгих та коротких зв'язків Ti–O в TiO_6 октаедрах діоксиду титану, який приводить до утворення брукітної фази.

Простежується відповідний зв'язок між структурними параметрами молекул прекурсора і одержаними кристалічними поліморфними модифікаціями діоксиду титану. В процесі синтезу кристалізація необхідної фази забезпечується тільки у випадку рівності або близькості середніх значень відстаней Ti–O для молекул прекурсора та в октаедрах TiO_6 поліморфної модифікації TiO_2.

Оскільки ступінь гідроксильованості атомів титану комплексного прекурсора залежить від pH реакційного середовища і даний показник в основному й визначає довжину титанокисневих зв'язків, тому змінюючи pH середовища можна корегувати просторову будову молекул прекурсора і у такий спосіб забезпечувати одержання оксидного матеріалу із наперед заданою структурою.

Фотоактивність поверхні малих частинок рутилу обумовлює утворення на ній молекул озону. Смуга 1011 $см^{-1}$ у спектрі рутильного TiO_2 (рис. 6, спектр 1) належить коливанням зв'язку O–O в іонах O_3^- [54,73–76]. Після прожарювання рутильного матеріалу впродовж 1 години при 260°C у його спектрі виникають смуги при 1095 та 1038 $см^{-1}$. Ці смуги ми пов'язуємо з групуваннями $>TiO_3$, які утворюються на поверхні частинок у денний період без використання спеціальних освітлювальних пристроїв в результаті перебігу наступних реакцій:

$$>Ti^{4+}OH_2 \xrightarrow{h\nu} >Ti^{3+} + \bar{e} + \bar{h}^+ + H_2O \quad (4)$$

$$O_2 + \bar{e} \rightarrow O_2^- \quad (5)$$

$$O_2^- + H_2O \rightarrow OH^- \quad (6)$$

$$OH^- + \bar{h}^+ \rightarrow OH^\bullet \quad (7)$$

$$O_2^- + 2OH^\bullet \rightarrow O_2^- + H_2O \quad (8)$$

$$>Ti^{3+} + O_3^- \rightarrow >Ti^{4+}O_3 . \quad (9)$$

Анатазний TiO_2 є менш активним щодо утворення $>TiO_3$ групувань на поверхні прожарених частинок [77], тому смуга 1096 $см^{-1}$ у спектрі матеріалу є слабкою за інтенсивністю (рис. 7, спектр 2).

Рутильний діоксид титану, одержаний в середовищі хлористодневої кислоти, містить на поверхні нанокристалітів також групування

$$>Ti-O-C\overset{O}{\underset{OH}{<}} \text{ та } >Ti-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Ti< . \quad (10)$$

Характерно, що вказані групування присутні в зразках рутилу, при одержанні яких не використовувався розкислювач $NaHCO_3$. Ймовірно, титанокарбонатні групування (10) утворюються завдяки наявності у реакційному середовищі аніонів HCO_3^- та CO_3^{2-}, внаслідок водної абсорбції із атмосфери молекул CO_2. Утворюючи хімічний зв'язок з атомами титану, зазначені аніони фактично започатковують формування поверхні частинок, оскільки вони мають плоску форму і несумісні з TiO_6 групуваннями в об'ємі матеріалу [78].

Слабкі за інтенсивністю смуги при 1550–1541 $см^{-1}$ та 1421; 1348 $см^{-1}$ у спектрах дослідних зразків рутилу належать відповідно асиметричним та симетричним коливанням карбонатного іона CO_3^{2-} [54,78–80].

Дериватографічні дослідження діоксиду титану також дозволяють виявити в матеріалі гідрокарбонатні та карбонатні групування. При нагріванні рутильного TiO_2 в температурному інтервалі 20–130 °C вилучається фізично адсорбована вода (рис. 8). На диференціально-термогравіметричній

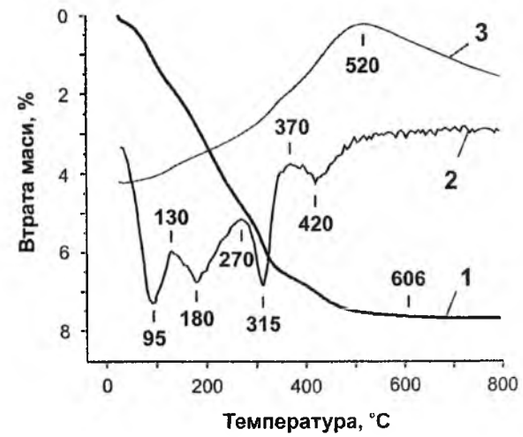


Рис. 8. Термогравіметрична (1), диференціально-термогравіметрична (2) та диференціально-термічна (3) залежності дериватографічного аналізу рутильного TiO_2 (дослідний зразок 2).

залежності (крива 2) можна побачити, що максимальна швидкість втрати маси у зазначеному інтервалі реєструється при температурі 95 °C. У температурному інтервалі 130–270 °C вилучається вода, капсульована в структурі діоксиду титану. Подальше нагрівання матеріалу в температурному інтервалі 270–370 °C супроводжується рекристалізацією кристалів та конденсацією поверхневих ОН груп. При цьому, крім води, десорбуються молекули CO_2, що виникають внаслідок деструкції гідрокарбонатних групувань. Макси-

мальна швидкість втрати маси на цьому етапі спостерігається при температурі 315 °С.

На завершальному етапі в інтервалі температур 370–520 °С сумісно з водою, утвореною при конденсації ОН груп, також втрачаються молекули CO_2, проте вони є продуктом деструкції хемосорбованих карбонатних групувань. Зменшення маси TiO_2 на перших трьох етапах становить 1,2; 3,5 та 2,0 %, а на четвертому – 1,0 %. Загальна втрата маси при нагріванні зразка рутилу рівна 7,6 %. На диференціальнотермічній залежності (крива 3) при нагріванні матеріалу реєструється екзотермічний ефект з максимумом при температурі 520 °С. Він пов'язаний із зменшенням поверхневої енергії частинок у результаті їх спікання.

Дослідження анатазного TiO_2 (зразок 6) з допомогою дериватографії дають можливість з'ясувати, що втрата маси порошкового матеріалу при його нагріванні до 800 °С, пов'язана тільки з вилученням адсорбованої та структурної води (рис. 9, крива 1).

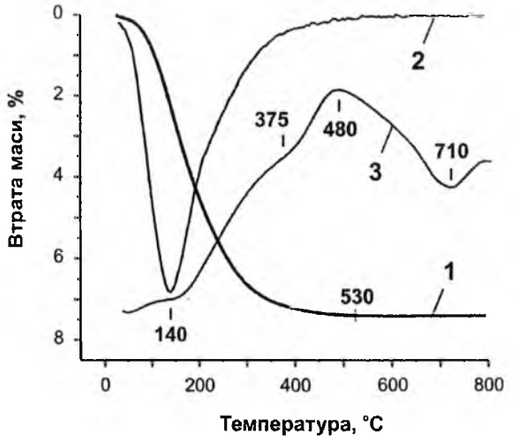


Рис. 9. Термогравіметрична (1), диференціально-термогравіметрична (2) та диференціально-термічна (3) залежності дериватографічного аналізу анатазного TiO_2 (дослідний зразок 6).

Максимальна швидкість втрати маси реєструється при температурі 140 °С (крива 2). Прояв екзотермічного процесу в температурному інтервалі 180–710 °С, який спостерігається на диференціальнотермічній залежності (крива 3), обумовлений спіканням та рекристалізацією нанокристалів (максимум при температурі 480 °С). Інший екзотермічний ефект вище температури 710 °С пов'язаний з фазовим переходом анатазу в рутил. Загальна втрата маси анатазного матеріалу, яка завершується вже при температурі 530 °С, складає 7,2 %.

Отже, титановмісні гідрокомплекси, що утворюються в результаті гідролізу $TiCl_4$ хлористоводневою кислотою, доцільно використовувати у якості прекурсора при одержанні діоксиду титану з наперед заданою кристалічною структурою та морфологією наночастинок.

Висновки

З'ясовано, що реакційна взаємодія $TiCl_4$ з концентрованою хлористоводневою кислотою приводить до утворення катіонних титановмісних гідрокомплексів $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$. Збільшення pH середовища від -3,3 до 14,3 обумовлює зростання ступеня гідроксильованості атомів титану і відповідно зміну хімічного складу комплексного прекурсора $[Ti(OH)_n(OH_2)_{6-n}]^{(4-n)}$, де n = 0÷6.

Нагрівання розчину прекурсора для синтезу діоксиду титану, що містить гідроксильовані атоми титану, при температурі 40 ÷ 60 °С сприяє зародженню та зростанню кристалічних частинок TiO_2. Формування власне анатазу, брукіту або рутилу залежить від структурних характеристик молекул титановмісного прекурсора. В процесі синтезу кристалізація необхідної фази забезпечується тільки у випадку рівності середніх значень відстаней Ti–O в молекулах прекурсора та в октаедрах TiO_6 кристалічної модифікації TiO_2.

Із титановмісних гідрокомплексів у кислому реакційному середовищі (pH ~ -1,1 ÷ 2,0) формуються переважно стержнеподібні проточастинки рутилу, в слабокислому (pH ~ 2,5 ÷ 6,0) – еліпсоїдні проточастинки анатазу та брукіту, а у лужному (pH > 8,0) – тільки еліпсоїдного анатазу.

Показано, що змінюючи ступінь гідроксильованості атомів титану прекурсора, який являє собою титановмісний гідрокомплекс, можна корегувати його структурні характеристики, і в такий спосіб під час синтезу забезпечувати одержання оксидного матеріалу з наперед заданою кристалічною будовою.

Робота виконана у рамках грантової підтримки НОЦ «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії» (проект №UKXZ-9200-IF-08).

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;
Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.
Миронюк Л.І. – здобувач кафедри органічної та аналітичної хімії.

[1] M.R. Ayers, A.J. Hunt. Titanium oxide aerogels prepared from titanium metal and hydrogen peroxide // *Mater. Lett.*, **34**, pp. 290–293 (1998).
[2] José A. Rodríguez and Marcos Fernández-García. *Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*. Wiley-Interscience a John Wiley & Sons, Inc., Publication, Hoboken, New Jersey, 717 p. (2007).

[3] A.Chemseddine, T. Moritz. Nanostructuring titania: control over nanocrystal structure, size, shape and organization // *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2**, pp. 235–245 (1999).
[4] X. Chen and S.S. Mao. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications // *Chem. Rev.*, **107**, pp. 2891–2959 (2007).
[5] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, et al. Formation of titanium oxide nanotube // *Langmuir*, **14**(12), pp. 3160–3163 (1998).
[6] A. Fujishima and K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature*, **238**(5358), pp. 37–38 (1972).
[7] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leunga and K. Sumathy. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**(3), pp. 401–425 (2007).
[8] J. Jitputti, S. Pavasupree, Y. Suzuki and S. Yoshikawa. Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method // *J. Solid State Chem.*, **180**(5), pp. 1743–1749 (2007).
[9] B. O'Regan and M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO_2 films // *Nature*, **353**(6346), pp. 737–740 (1991).
[10] H.Z. Yu, J.C. Liu, J.B. Peng. Photovoltaic cells with TiO_2 nanocrystals and conjugated polymer composites // *Chin. Phys. Lett.*, **25**, pp. 3013–3016 (2008).
[11] K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga et al. A coumarin derivative dye sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6% // *Chem. Commun.*, pp. 569–570 (2001).
[12] P.D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza et al. Photocatalytic activity of organic-capped anatase TiO_2 nanocrystals in homogeneous organic solutions // *Materials Science & Engineering C*, **23**(6–8), pp. 707–713 (2003).
[13] J. Joo, S.G. Kwon, T. Yu et al. Large-scale synthesis of TiO_2 nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of E. coli // *J. Phys. Chem. B*, **109**, pp. 15297–15302 (2005).
[14] F. Akbal. Photocatalytic Degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under UV and solar light: effect of operational parameters // *Environ. Prog.*, **24**(3), pp. 317–322 (2005).
[15] A. Wanga, S.-L. Chen, P. Dong, Z. Zhou. Preparation of photonic crystal heterostructures composed of two TiO_2 inverse opal films with different filling factors // *Synthetic Metals*, **161**(5-6), pp. 504-507 (2011).
[16] W. Dong, H. Bongard, B. Tesche et al. Inverse opals with a skeleton structure: photonic crystals with two complete bandgaps // *Advanced Materials*, **14**(20), pp. 1457–1460 (2002).
[17] L.I. Halaoui, N.M. Abrams, T.E. Mallouk. Increasing the conversion efficiency of dye sensitized TiO_2 photoelectrochemical cells by coupling to photonic crystals // *J. Phys. Chem. B*, **109**, pp. 6334–6342 (2005).
[18] P.V. Kamat. *Electrochromic and Photoelectrochromic Aspects of Semiconductor Nanostructure - Molecular Assembly* / G. Hodes, Editor. Wiley-VCH: New York. p. 229–246 (2001).
[19] K.-S. Ahn, S.J. Yoo, M.-S. Kang et al. Tandem dye-sensitized solar cell-powered electrochromic devices for the photovoltaic-powered smart window // *Journal of Power Sources*, **168**, pp. 533–536 (2007).
[20] M.J. Chen and H. Shen. Investigation of photoelectrochromic thin film and device // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, **18**(3), pp. 275–279 (2005).
[21] P.I. Gouma, M.J. Mills, K.H. Sandhage. Fabrication of free-standing titania-based gas sensors by the oxidation of metallic titanium foils // *Journal of the American Ceramic Society*, **83**(4), pp. 1007–1009 (2000).
[22] E. Traversa, M.L. Di Vona, S. Licoccia. Sol-gel nanosized semiconducting titania-based powders for thick-film gas sensors // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **19**(1-3), pp. 193–196 (2000).
[23] M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor et al. Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes // *Nanotechnology*, **17**(2), pp. 398–402 (2006).
[24] N.P. Huang, M.H. Xu, C.W. Yuan et al. The study of the photokilling effect and mechanism of ultrafine TiO_2 particles on U937 cells // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **108**, pp. 229–233 (1997).
[25] J. Xu, Y. Sun, J. Huang et al. Photokilling cancer cells using highly cell-specific antibody-TiO_2 bioconjugates and electroporation // *Bioelectrochemistry*, **71**, pp. 217–222 (2007).
[26] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto et al. Selective killing of a single cancerous cell T24 with TiO_2 semiconducting microelectrode under irradiation // *Chem. Lett.*, **3**, pp. 185–186 (1995).
[27] R.F. de Farias. A new experimental procedute to obtain titania powders as anatase phase by a sol-gel process // *Quim. Nova*, 25(6), pp. 1027–1028 (2002).
[28] P. Pookmanee and S. Phanichphant. Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method // *Journal of Ceramic Processing Research*, **10**(2), pp. 167–170 (2009).
[29] A. Karam. Synthesis of TiO_2 nano powder by the sol-gel method and its use as a photocatalyst // *J. Iran. Chem. Soc.*, **7**, pp. S154–S160 (2010).
[30] Y. Bessekhouad, D. Robert, and J. V. Weber. Preparation of TiO_2 nanoparticles by sol-gel route // *International Journal of Photoenergy*, **5**, pp. 153–158 (2003).
[31] Y. Zhu, L. Zhang, C. Gao, L. Cao. The synthesis of nanosized TiO_2 powder using a sol-gel method with $TiCl_4$ as a precursor // *Journal of Materials Science*, **35**, pp. 4049–4054 (2000).

[32] E. Baea, N. Murakamia, T. Ohno. Exposed crystal surface-controlled TiO_2 nanorods having rutile phase from $TiCl_3$ under hydrothermal conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **300**(1-2, 2 March), pp. 72–79 (2009).
[33] V. Štengl, V. Houšková, N. Murafa, S. Bakardjieva. Synthesis of mesoporous titania by homogeneous hydrolysis of titania oxo-sulfate in the presence of cationic and anionic surfactants // *Ceramics-Silikáty*, **54**(4), pp. 368–378 (2010).
[34] Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин, Б.Р. Чурагулов, Н.Н. Олейников. Фазовый состав нанокристаллического диоксида титана, синтезированного в гидротермальных условиях из различных соединений титанила // *Неорган. материалы*, **40**(8), сс. 942–949 (2004).
[35] S.-J. Kim, S.-D. Park, Y.H. Jeong, S. Park. Homogeneous precipitation of TiO_2 ultrafine powders from aqueous $TiOCl_2$ solution // *Journal of the American Ceramic Society*, **82**(4), pp. 927–932 (1999).
[36] Yu.V. Kolen'ko, V.D. Maximov, A.V. Garshev et al. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline and mesoporous titania from aqueous complex titanyl oxalate acid solutions. // *Chem. Phys. Lett.*, **388**, pp. 411–415 (2004).
[37] Я.Г. Горощенко. *Химия титана.* Наук. Думка, К. 416 с. (1970).
[38] C. Randorn, S. Wongnawa, P. Boonsin. Bleaching of methylene blue by hydrated titanium dioxide // *Science Asia*, **30**, pp. 149–156 (2004).
[39] B.V. Eremenko, T.N. Bezuglaya, A.N. Savitskaya et al. Stability of aqueous dispersions of the hydrated titanium dioxide prepared by titanium tetrachloride hydrolysis // *Colloid Journal*, **63**(2), pp. 173–178 (2001).
[40] H. Zhang, M. Finnegan, J.F. Banfield. Preparing single-phase nanocrystalline anatase from amourphous titania with particles sizes tailored by temperature // *Nano Letters*, **1**(2), pp. 81–85 (2001).
[41] Z.-Y. Yan and W.-J. Zheng. Effect of synthesis conditions on crystallinity of nano titania in mixture solvent of ionic liquid and water // *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **22**(9), pp. 1679–1684 (2006).
[42] K. Yanagisawa, Y. Yamamoto, Q. Feng, and N. Yamasaki. Formation mechanism of fine anatase crystals from amorphous titania under hydrothermal conditions // *J. Mater. Res.*, **13**(4), pp. 825–829 (1998).
[43] C.-S. Kim, B.K. Moon, J.-H. Park, et al. Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO_2 in toluene with surfactant // *J. Crystal Growth*, **257**(3–4), pp. 309–315 (2003).
[44] B.-M. Wen and C.-Y. Liu. Solvothermal synthesis of ultralong single-crystalline TiO_2 nanowires // *New journal of chemistry*, **29**(7), pp. 969–971 (2005).
[45] Rodriguez-Carvajal. *FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis* // Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr, Toulouse, France. 127 p. (1990).
[46] M. Järvinen. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect // *J. Appl. Cryst.*, **26**, pp. 525–531 (1993).
[47] P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 // *J. Appl. Cryst.*, **20**, p. 79–83 (1987).
[48] G.M. Sheldrick. SHELXL-97. *Program for the refinement of crystal structures*. Göttingen: Univ. Göttingen, Germany (1997).
[49] B. Hannebauer and F. Menzel. The Combustion of $SiCl_4$ in hot O_2/H_2 flames // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, pp. 1485–1490 (2003).
[50] І.Ф. Миронюк. Особливості солянокислотного гідролізу тетрахлориду кремнію // *Український хімічний журнал*, **66**(3), сс. 19–22 (2000).
[51] Еременко Б.В., Безуглая Т.Н., Савицкая А.Н. и др. Устойчивость водных дисперсий гидратрованного диоксида титана, полученного гидролизом его тетрахлорида // *Коллоид. журн.*, **63**(2). сс. 194–199 (2001).
[52] M. Kosmulski. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase // *Adv. Colloid. And Interface Sci.*, **99**, pp. 255–264 (2000).
[53] G.D. Parfitt. Surface chemistry of oxides // *Pure & Appl. Chem.*, **48**, pp. 415–418 (1976).
[54] А. Гордон, Р. Форд. *Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография* / Пер. с англ. М.: Мир, 541с. (1976).
[55] I. Xueref and F. Dominé. FTIR spectroscopic studies of the simultaneous condensation of HCl and H_2O at 190K – atmospheric applications // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **3**, pp. 4037–4067 (2003).
[56] D.E. Bethell and N. Sheppard. The infrared spectrum of the H_3O^+ ion in acid hydrates // *J. Chem. Phys.*, **21**, pp. 1421 (1953).
[57] N. Agmon. Structure of concentrated HCl solutions // *J. Phys. Chem. A*, **102**, pp. 192–199 (1998).
[58] Г.В. Юхневич. *Инфракрасная спектроскопия воды* / Наука, М., 208 с. (1973).
[59] R.J. Gonzalez, R. Zallen and H. Berger. Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO_2 // *Phys. Rev. B*, **55**(11), pp. 7014–7017.
[60] B. Montanari and N.M. Harrison. Lattice dynamics of TiO_2 rutile: influence of gradient corrections in density functional calculations // Chem. Phys. Letters, **364**, pp. 528–534 (2002).
[61] R.Nakamura, A. Imanishi, K. Murakoshi and Y. Nakato In Situ FTIR Studies of Primary Intermediates of Photocatalytic Reactions on Nanocrystalline TiO_2 Films in Contact with Aqueous Solutions // *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(24), pp. 7443–7450 (2003).
[62] M. Henry, J.P. Jolivert, J. Livage. *Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation, and complextion, in structure and Bonding*. Ed. R. Reisfeld, C.K. Jorgensen, Berlin: Springer-Verlag, pp. 180–181 (1992).

[63] Y. Zheng, E. Shi, W. Li et al. The formation of titania polymorphs under hydrothermal condition // *Science in China (Series E)*, **45**(2), pp. 120–130 (2002).
[64] *Физико-химические свойства окислов*. Справочник под ред. Г.В. Самсонова. М.:Металлургия. 472с. (1978).
[65] E.P. Meacher, G.A. Lager. Pohyhedral thermal expansion in the TiO_2 polymorphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature // *Canadian Mineralogist*, **77**, pp. 77–85 (1979).
[66] T. Nagase, T. Ebina, T. Iwasaki et al. Hydrothermal synthesis of brookite // *Chem. Lett.*, **9**, 911–912 (1999).
[67] C. Pecharromán, F. Gracía, J.P. Holgado, et al. Determination of texture by infrared spectroscopy in titanium oxide-anatase thin films // *J. Appl. Phys.*, **93**(8), pp. 4634–4645 (2003).
[68] M. Grujić-Brojčin, M. Šćepanović, Z. Dohčević-Mitrović, Z.V. Popović. Infrared study of nonstoichiometric anatase TiO_2 nanopowders // *Science of Sintering*, **30**, pp. 183–189 (2006).
[69] T. Posch, F. Kerschbaum, D. Fabian, et al. Infrared properties of solid titanium oxides: exploring potential primary dust condensates // *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **149**, pp. 437–445, (2003).
[70] G. Busca, G. Ramis, J.M. Gallardo Amores, V.S. Escribano, P. Piagglo. FT Raman FTIR studies of titanias and metatitanate powders // *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **90**(20), pp. 3181–3190 (1994).
[71] M. Ocaña, V. Fornés, J.V. García Ramos and C.J. Serna. Factors affecting the infrared and Raman spectra of rutile powders // *Journal of Solid State Chemistry*, **75**(2), pp. 364–372 (1988).
[72] G.-W. Peng, S.-K. Chen, H.-S. Liu. Infrared Absorption Spectra and Their Correlation with the Ti-O Bond Length Variations for TiO_2 (Rutile), Na-Titanates, and Na-Titanosilicate (Natisite, $Na_2TiOSiO_4$) // *Appl. Spectrosc.*, **49**, pp. 1646–1651 (1995).
[73] Weijun Zheng, David Jewitt, and Ralf I. Kaiser. Formation of hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide in electron irradiated crystalline water ice // *The Astrophysical Journal*, **639**, pp. 534–548 (2006).
[74] K.M. Bulanin, J.C. Lavalley, A.A. Tsyganenko. IR spectra of adsorbed ozone // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **101**(2–3), pp. 153–158 (1995).
[75] P.A. Giguère. The Infra-red spectrum of hydrogen peroxide // *J. Chem. Phys.*, **18**(1), pp. 88–92 (1950).
[76] Y.-F. Li, Z.-P. Liu, L.L. Liu, and W. Gao. Mechanism and activity of photocatalytic oxygen evolution on titania anatase in aqueous surroundings // *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, pp. 13008–13015 (2010).
[77] J.M. Kesselman-Truttmann, S.J. Hug, F.P. Rotzinger, M. Gratzel. ATR-FTIR investigation of adsorption and photodegradation reactions on titanium dioxide and iron oxide surfaces // *Preprints of Extended Abstracts presented at the ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry*, **41**(1), pp. 1025–1026 (2001).
[78] K.E. Lewis, G.D. Parfitt. Infra-red study of the surface of rutile // *Trans. Faraday Soc.*, **62**, pp. 204–214 (1966).
[79] N.V. Zubkova, D.Yu. Pushcharovsky, G. Ivaldi et al. The crystal structure of γ-Na_2CO_3 // *N. Jb. Miner. Mh.*, **2**, pp. 85–96 (2002).
[80] H.H. Adler and P.F. Kerr. Infrared spectra, symmetry and structure relations of some carbonate minerals // The American Mineralogist, **48**, pp. 839–853 (1963).

I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, L.I. Myronyuk

Structure and Morphology of TiO_2 Obtaining by Liquid-Phase $TiCl_4$ Hydrolysis

Precarpathion National University named after Vasyl Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: chvl@email.ua , phone: +(0342) 59-60-29

It is found out that the reactionary co-operating of $TiCl_4$ with the concentrated hydrochloric acid results in formation of titanium-containing hydrocomplexes $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$. Increases of pH environment from -3,3 to 14,3 stipulates the increase of titan atoms hydroxylation degree and accordingly change of chemical composition of complex precursor $[Ti(OH)_n(OH_2)_{6-n}]^{(4-n)}$, where n = 0÷6.

It is found out that the reaction of $TiCl_4$ with the concentrated hydrochloric acid results in formation of titanium-containing hydrocomplexes $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$. Growth of pH medium from -3,3 to 14,3 causes the increase of Ti atoms hydroxylation degree and accordingly change of chemical composition of complex precursor $[Ti(OH)_n(OH_2)_{6-n}]^{(4-n)}$, where n = 0÷6.

Heating of precursor solution that contains hydroxylate Ti atoms at the temperature of 40÷60°C assists an origin and increase of TiO_2 crystalline particles. Forming of anatase, brookite or rutile depends on the structural characteristics of precursor molecules. Crystallization of necessary phase is provided only in the case of equality of average value of Ti–O distances in the precursor molecules and in the TiO_6 octahedrons of crystalline modification of titania.

It is shown that while changing the titanium atoms hydroxylation degree of complex precursor it is possible to modify their structural characteristics and by such method to provide the obtaining of material with the beforehand set structure.

Key words: titania, titanium tetrachloride, hydrochloric acid, hydrolysis, anatase, brookite, rutile, titanium-containing hydrocomplexes.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 428-432

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 428-432

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

І.М. Будзуляк, Л.М. Гуменюк, Р.В. Ільницький, Я.Т. Соловко

Особливості сорбції води рутильною та анатазною формою нанодисперсного TiO_2

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

Методами термічного аналізу досліджено сорбційні властивості кристалічних модифікацій TiO_2 рутилу і анатазу. Виявлено, що зменшення маси H_2O для рутилу становить 0,4%, а для анатазу < 0,1% при нагріваанні зразків до 450 °С, 200 °С відповідно. В роботі досліджено, вплив сорбованої води на електрохімічні параметри ЛДС. Для рутилу питома ємність при нагріванні зменшується і становить 77 А • год / кг при 200 °С, а для анатазу збільшується до 584 А • год / кг.

Ключові слова: діоксид титану, адсорбція, кристалізаційна вода, літієві джерела струму.

Стаття поступила до редакції 15.01.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Проблема пошуку ефективних катодних матеріалів для літієвих джерел струму (ЛДС) в основному вирішується як шляхом синтезу нових, так і відповідно, модифікацією уже досліджених речовин. Серед добре відомих матеріалів катоду ЛДС особливе місце займає TiO_2, який із-за наявності каналів у структурі дозволяє розмістити в ньому шляхом інтеркаляції значну кількість невеликих за розміром іонів Li^+ [1].

Експериментально показано, що анатаз має вищу здатність до інтеркаляції літію порівняно з рутилом, а на підставі розрахованої енергії адсорбції встановлено, що одноелектронні привнесені літієм енергетичні рівні розташовуються у щілині між валентною і зоною провідності (стани Ti_3^+) [2].

Однак, через невисокий потенціал TiO_2 відносно електроду порівняння та високий питомий опір, його піддають різноманітним впливам (термічний, лазерний, легування різними елементами) [3,4] для усунення вказаних перешкод. Крім того, TiO_2 зручний як модельний матеріал для досліджень властивостей електродів оксидів перехідних матеріалів, оскільки він дозволяє зрозуміти механізми, які відбуваються при інтеркаляції Li^+, в результаті чого спостерігається ефективне використання сполук цього класу.

Однією із основних проблем при інтеркаляції Li^+ в TiO_2 є наявність у структурі наночастинок рутилу та анатазу сорбованої води. Існує багато різноманітних моделей розміщення молекул H_2O на поверхні TiO_2 отриманих за допомогою комп'ютерних програм [5,6], а також зображень тунельного скануючого мікроскопа [7], які підтверджують присутність води на поверхні кристалічної структури у вигляді мономерів, димерів або у дисоціативній формі. Проблема сорбованої води є важливим фактором для ЛДС через те, що сорбована вода погіршує інтеркаляцію іонів Літію в канали TiO_2. Крім того, органічні електроліти, які використовують у ЛДС надзвичайно чутливі до наявності в них води (допустима кількість води в електроліті не повинна перевищувати 0,003 мас %). У водних розчинах домінуючим фактором являються напівпровідникові властивості TiO_2, але у розчинах для літієвих батарей основний електродний процес проявляється впровадженням і подальшою дифузією літію в структуру, а властивості TiO_2 як напівпровідника практично не проявляються [8]. Таким чином, вода впливає на ширину забороненої зони TiO_2, який як відомо, є широкозонним напівпровідником, і на властивості цього наноматеріалу як катоду.

Наявність вільних зв'язків атомів на поверхні TiO_2, сприяє адсорбції молекул H_2O. Поверхня релаксує, відбувається насичення поверхневих зв'язків, що призводить до збільшення опору системи ЛДС, тобто утворюється так званий поверхневий бар'єр, який перешкоджає інтеркаляції літію в структуру матеріалу.

Метою даної роботи є дослідження сорбційної здатності рутилу та анатазу відносно води і встановлення можливих причин, які перешкоджають інтеркаляції Li^+ в поліморфи TiO_2 із-за наявності сорбованої води.

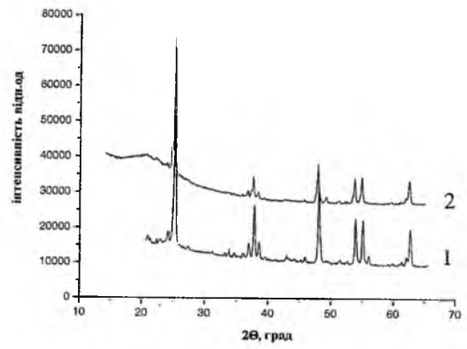


Рис. 1. Порівняльні рентгенограми для анатазу фірми Aldrich (1 - вихідний, 2 – нагрітий до 200 °С).

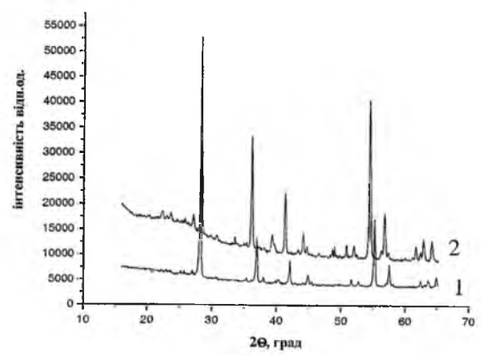
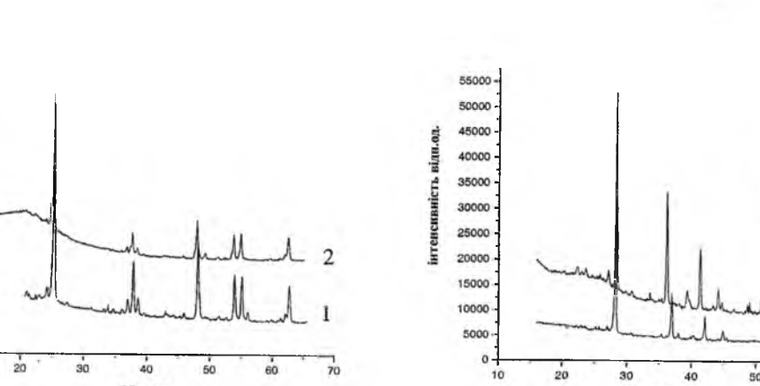


Рис. 2. Порівняльні рентгенограми для рутилу фірми Dupon (1 - вихідний, 2 – нагрітий до 1000 °С).

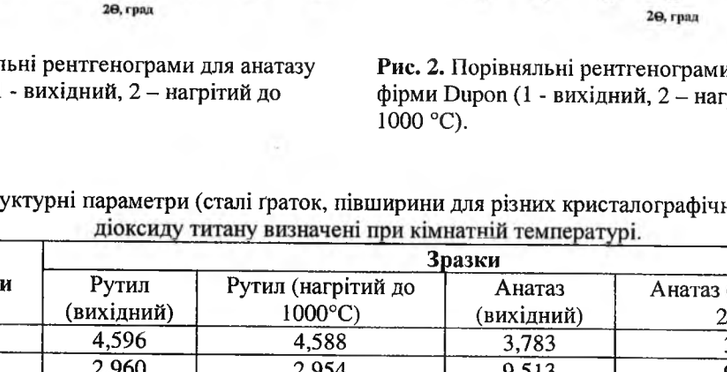
Таблиця 1

Рентгеноструктурні параметри (сталі ґраток, півширини для різних кристалографічних напрямів) діоксиду титану визначені при кімнатній температурі.

Параметри	Зразки			
	Рутил (вихідний)	Рутил (нагрітий до 1000°С)	Анатаз (вихідний)	Анатаз (нагрітий до 200°С)
a, Å	4,596	4,588	3,783	3,788
c, Å	2,960	2,954	9,513	9,522
β (110), град	0,278	0,164	-	-
β (101), град	-	-	0,319	0,342



а



б

Рис. 3. Термограми рутилу (а) та анатазу (б): ТГ - термогравіметричні криві, ДТГ – криві диференціальної зміни маси, ДТА – криві диференціальної зміни ентальпії.

I. Об'єкти і методи дослідження

Для реалізації поставленої мети були вибрані хімічно чисті нанопорошки TiO_2 зі структурою рутилу фірми Dupon R-706 (середній розмір частинок 270 нм) та анатазу концерну Aldrich (розмір частинок 80 нм). Різний розмір частинок обумовлений способом їх отримання. Фізико-хімічні процеси в TiO_2 досліджувалися за допомогою синхронного термічного аналізатора STA 449 F3 Jupiter фірми NETZSCH у режимі лінійного нагріву з швидкістю 10 °C·хв$^{-1}$ в інтервалі температур 25-1000 °C. Всі процеси, які відбуваються із досліджуваними зразками оцінювали за термогравіметричними (ТГ), диференціально термогравіметричними (ДТГ) кривими і диференціальнотермічним аналізом (ДТА). Зміна маси зразків під час нагрівання визначалася з точністю 10^{-6} кг, шум ДТА сигналу становив менше 50 нВ.

Рентгенофазовий аналіз проводився за допомогою дифрактометра ДРОН-3.0 (Cu-Kα випромінювання) у прецезійному режимі.

Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ – 10-70°. Крок сканування становив 0,05°, час експозиції в точці – 6 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням програми повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних складових Full Proff.

Електрохімічна інтеркаляція Li^+ здійснювалася за двохелектродною схемою в герметичних електрохімічних комірках. Поляризаційний електрод розміром 10x5 мм і товщиною 0,5÷0,8 мм виготовлявся із металічного літію. Робочий електрод для електрохімічних комірок формувався з нікелевої сітки у вигляді прямокутника розмірами 10x5x0.3 мм, на яку наносився тонкий шар суміші, яка складалася із 86 % досліджуваної речовини, 10 % ацетиленової сажі (струмопровідна добавка) та 4 % зв'язуючого агента, розчиненого в ацетоні (фторопласт). В якості електроліту використовувався 1М розчин $LiBF_4$ в γ – бутиролактоні, який забезпечував одночасно хімічну та електрохімічну стійкість анод/катодної пари в процесі всієї роботи комірки. Формування електрохімічної комірки проводилося у сухому рукавичному боксі в атмосфері аргону, осушеному P_2O_5. Після герметизації гальванічні елементи витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год.

Для дослідження електрохімічних параметрів даних катодних матеріалів використовувалася система TIONiT P2.00-xx (8 канальна установка) із програмним забезпеченням для керування електрохімічними процесами та обробкою даних - "Multicycle 2.0x". Електрохімічні комірки розряджалися в гальваностатичному режимі густиною струму 20 мА·г$^{-1}$ при температурі 27 °C.

II. Результати та обговорення

За допомогою рентгеноструктурного аналізу визначалася зміна параметрів кристалічних граток TiO_2 в результаті їх нагрівання. Отримані дані не показали значних змін сталих кристалічних тетрагональних граток модифікацій рутилу та анатазу, про що свідчить табл. 1. та рис. 1, 2. Для рутилу спостерігається незначне зменшення параметів *a* і *c* у процесі нагрівання до 1000 °C, що ймовірно, спричинено спіканням наночастинок, а для анатазу – їх збільшенням, але при витримці до 200 °C, відповідно така зміна відбувається і для півширин досліджуваних матеріалів. Нагрівання анатазу до невисоких температур обумовлено перекристалізацією структури при 600 °C в рутильну форму [9].

Найбільш інформативним методом для встановлення наявності води в зразках TiO_2 виявився метод термічного аналізу за допомогою якого можна визначити особливості поглинання зразками води. Як видно з рис. 3, зміна маси обумовлена водою в анатазі становить < 0,1 % (діапазон температур до 200 °C). Така ж зміна в рутилі становить > 1,5 % і відбувається в діапазоні до 500 °C.

З кривої ТГ рис. 1б видно, що анатаз містить тільки адсорбовану поверхнею воду. В той же час, в рутилі є також і внутрішня кристалізаційна вода, яка виділяється при температурі 250-500 °C і становить ~ 0,8 %. Розрізняють два типи кристалізаційної води: 1) типова кристалізаційна вода, яка виділяється у вузькому інтервалі температур із повним руйнуванням і перебудовою структури матеріалу та зміною його фізичних властивостей; 2) цеолітна вода, яка може виділятися в широкому температурному діапазоні без руйнування матеріалу і знову поглинатися при зміні умов [10]. В нашому випадку рутил поводить себе як цеоліт, оскільки структурних змін та очевидних змін фізичних властивостей не відбувається у вказаному інтервалі температур. Тому вода може знаходитися в кластерних каналах рутилу або каналах сформованих на поверхні внаслідок злипання наночасток. Теоретично розраховані розміри кластерних каналів 2,85-3,30 Å, а розміри молекули води 2,5-3,0 Å [4]. Молекула води співрозмірна з кластерним каналом.

Було проведено додаткове дослідження, яке полягало у висушуванні рутилу, спресовуванні порошку, витримці у вологому середовищі і перевірці наявності кристалізаційної води за допомогою термоаналізу. Експеримент показує зменшення маси в діапазоні 200-450 °C, яка становить ~ 0,7 %. Це свідчить про входження води в канали рутилу.

Встановлено також зв'язок між адсорбованою і кристалізаційною водою в рутилі. В одних випадках адсорбованої води було менше, в інших – їхнє співвідношення сягало максимального значення як 1:1. Явного зв'язку між цими типами поглинутої води не встановлено, необхідні ще додаткові дослідження для встановлення зв'язку у

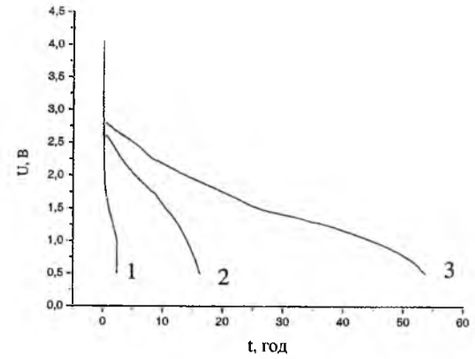


Рис. 4. Розрядні криві діоксиду титану рутильної модифікації фірми Dupon. Позначення відповідно до таблиці 2.

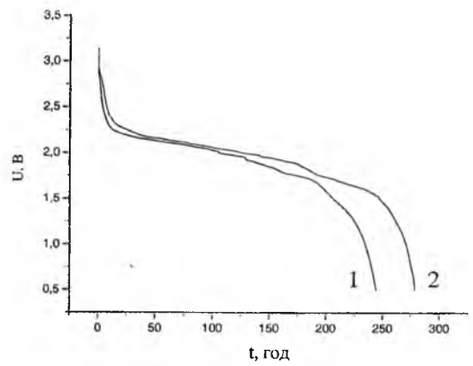


Рис. 5. Розрядні криві діоксиду титану анатазної форми концерну Aldrich. Позначення відповідно до таблиці 3.

Таблиця 2

Розрядні характеристики TiO_2 рутильної модифікації

№, п/п	Матеріал	Струм розряду, мкА	Маса катодного матеріалу, мг	Час розряду, год	Питома ємність, А·год/кг	Питома потужність, Вт·год/кг
1	TiO_2 (рутил), 1000 °C	20	9,9	2,3	5	11
2	TiO_2 (рутил), 200 °C	20	6,9	16	77	104
3	TiO_2 (рутил)	20	11,6	54	92	156

Таблиця 3

Розрядні характеристики TiO_2 анатазної модифікації

№, з/п	Матеріал	Струм розряду, мкА	Маса катодного матеріалу, мг	Час розряду, год	Питома ємність, А·год/кг	Питома потужність, Вт·год/кг
1	TiO_2 (анатаз)	20	8,9	244	546	931
2	TiO_2 (анатаз), 200 °C	20	9,5	279	584	1055

перерозподілі між адсорбованою поверхневою водою та поглинутою об'ємом структурною водою. Досліджувані зразки є нанодисперсними і являються сильними адсорбентами вологи з повітря. Рутил, крім того, буде добре поглинати вологу, навіть, з органічних електролітів завдяки цеолітним властивостям. Ентальпія ΔH для адсорбованої і кристалізаційної води, відповідно, становить – 69,34 Дж/г та – 92,7 Дж/г.

Як для анатазу, так і для рутилу центрами адсорбції є атоми титану, які знаходяться на нерелаксованих поверхнях нанодисперсних частинок. Для рутилу це будуть адсорбційні центри утворені із пентакоординованих атомів титану, тоді як для анатазу – із тетракоординованих (Ti^{+4}) [5].

Оскільки, основна мета роботи – дослідження сорбційних властивостей TiO_2 як електродного матеріалу, то було проведено порівняльний електрохімічний аналіз між вихідними і термічно модифікованими зразками. На рис. 4, 5 і табл. 2, 3 представлені дані отримані при розряді електрохімічних комірок, струм розряду 20 мАг$^{-1}$. Термічна обробка, як видно з рис. 4, 5 призводить до значного погіршення розрядних характеристик рутильної модифікації TiO_2

Нагрів анатазу до 200 °C призводить до зростання параметрів елементарної гратки (табл. 1). При цьому питома ємність відповідних ЛДС зростає від 546 до 584 А·год/кг. Розрядні криві анатазної форми представлені на рис. 5. Нагрівання TiO_2 анатазної модифікації вище 200 °C недоцільне, оскільки, як було зазначено на ТГ при вищих температурах за 200 °C (рис. 3б) не спостерігається змін в його структурі.

Висновки

Було встановлено, що:

1) у структурі рутилу та анатазу присутня адсорбована вода, яка повністю втрачається при їх нагріванні до 200 °C. Причому, зменшення маси H_2O для рутилу становить більше 0,4 %, а для анатазу – < 0,1 %. Анатаз містить тільки адсорбовану поверхнею воду;
2) для рутилу характерним є наявність кристалізаційної води, маса якої складає ~ 0,8 % від загальної маси матеріалу. За кривою ДТА змін фізичних властивостей і перебудови структури матеріалу в температурному діапазоні

200-450 °С внаслідок виділення кристалізаційної води не виявлено;

3) ентальпія ΔH для адсорбованої і кристалізаційної води, відповідно, становить – 69,34 Дж/г та – 92,7 Дж/г, тобто, сорбція кристалізаційної води відбувається краще, а отже в рутилі адсорбованої води менше, ніж кристалізаційної;

4) нагрівання рутилу призводить до погіршення розрядних характеристик TiO_2, при цьому питома ємність спадає до 92, 77, 5 А·год/кг. В анатазі, навпаки, питома ємність зростає від 546 до 584 А·год/кг.

Робота виконана за фінансової підтримки CRDF/USAID (UKX2-9200-IF-08) і Міністерства освіти і науки України (М/130-2009).

Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, директор НОЦ;
Гуменюк Л.М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Ільницький Р.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Соловко Я.Т. – кандидат фізико-математичних наук.

[1] І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький. Електронна структура та властивості діоксиду титану, інтеркальованих металевим літієм // *Фізика і хімія твердого тіла,* **2**(3), сс..443-449 (2001).

[2] A. Stashans, S. Lunell, R. Bergström. Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase // *Phys. Rev.* **B. 53**, pp. 159-170 ((1996).

[3] A.F. Cabrera, L. Eurico, C. E. Rodrigues Torres. Influence of thermal treatments on phase formation and magnetic behavior in metal transition doped TiO_2 // *PHYSICAB,* **389**, pp. 103-106 (2007).

[4] G. Glaspell, A. Manivannan. Sol gel synthesis and magnetic studied of titanium dioxide doped with 10% M (M=Fe, Mn and Ni) // *Journal of Cluster Science,* **16**(4), pp. 501-513 (2005).

[5] Р.А. Эварестов, А.В. Бандура. Компьюторное моделирование адсорбции молекул воды на поверхности кристаллическских оксидов титана, олова, циркония и гафния // *Российский химический журнал,* **LI**(5), сс. 149-158 (2007).

[6] Isik Onal, Sezen Soyer, Selim Senkan. Adsorption of water and ammonia on TiO_2 – anatase cluster models // *Surfase Science,* **600**, pp. 2457-2469 (2006).

[7] B. Hammer, S. Wendt, F. Besenbacher // *Top Catal,* **53**, pp. 423-439 (2001).

[8] В.А. Зобенкова, А.В. Чуриков. Интеркаляция лития в диоксид титана: исследование электрохимическими и фотоэлектрохимическими методами // *Электрохимическая енергетик,* **4**(1), сс. 29-35 (2004).

[9] І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук. Структурні перетворення в пірогенному TiO2 при електрохемічній інтеркаляції літію // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології,* **5**(2), 579 с. (2007).

[10] *Геологический словар:* – в 2-х томах // *М.* Недра. Под ред. К.Н. Паффенгольца и др. (1978).

I.M. Budzulyak, L.M. Gumenyuk, R.V. Ilnytskyy, Y.T. Solovko

The Sorption Water Features of Rutile and Anatase Form of Nanodispersed TiO_2

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
Ivano-Frankivsk, Ukraine. E-mail:glmll@i.ua

We used thermal analysis method to determine sorption properties of TiO2 crystalline modification of rutile and anatase. Thus decreasing of H2O mass is more than 0,4 % for rutile and is about 0,1 % for anatase to 450 °C, 200 °C respectively. Besides, we reseached influence of sorption water on electrochemical properties of lithium power sources (LPS). The specific capacitance of rutile during the heating is decreasing to 77 A • h / kg, and for anatase it is increasing to 584 A • h / kg at 200 °C.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 433-437

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 433-437

УДК 539.213.1:546.47/546.221.1:546.289

ISSN 1729-4428

В.Ф. Зінченко[1], Г.І. Кочерба[2], І.Р . Магунов[1], О.В. Мозкова[3], В.П. Соболь[3], Н.М. Бєлявіна[4]

Оптичні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних з композитів ZnS-Ge методом CVD

[1]Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net
[2]СНВП "Нові матеріали і технології", 86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, e-mail: nmt@paco.net
[3]Казенне підприємство спеціального приладобудування „Арсенал", 8, вул. Московська, Київ, 02010, Україна, e-mail: borisgor@i.com.ua
[4]Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, 64, вул. Володимирська, Київ, 01003, Україна, e-mail: belmar@mail.univ.kiev.ua

Досліджено процес термічного випаровування у вакуумі композитів ZnS-Ge й встановлено його CVD механізм. Одержані з нього тонкоплівкові покриття є рентгеноаморфними й володіють високими оптичними (прозорість) й експлуатаційними (механічна міцність) властивостями, які можна варіювати за допомогою складу композиту у широких межах

Ключові слова: тонкоплівкові покриття, оптичні властивості, композит, термічне випаровування.

Стаття поступила до редакції 18.10.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Цинк сульфід є широко вживаним матеріалом як основа люмінофорів [1], а також для нанесення покриттів з високим показником заломлення (n) для інтерференційної оптики [2 - 5]. При створенні покриттів, що функціонують у ІЧ діапазоні спектру, часто виникає потреба у дещо вищих, ніж у ZnS, значеннях показника заломлення. Зазвичай при цьому доводиться йти на заміну ZnS на ZnSe, CdS або Sb_2S_3, а у й деяких випадках застосувати складні халькогеніди типу шпінелей [6]. Проте, деякі з них є токсичними й екологічно небезпечними; крім того, вони не забезпечують поступової („плавної") зміни величини показника заломлення у заданих межах значень. У цьому плані цікавою є думка щодо використання системи ZnS-Ge для регульованої зміни показника заломлення. Справа у тім, що значення n у системі ZnS-Ge змінюються від ~ 2, 3 для цинк сульфіду до ~ 4 для германію, тобто майже у два рази, що, як то могло здатися, дозволяє плавно змінювати його значення. Проте, їх умовні температури випаровування у вакуумі суттєво розрізняються (970 °С та 1400 °С [7], відповідно), що нібито становить серйозні перешкоди практичному втіленню згаданої ідеї.

I. Методика експерименту

Синтез композитів системи ZnS-Ge проводили двома способами:

1. Твердофазним спіканням (ТФС) у трубчастій печі попередньо спресованих у таблетки порошків ZnS та Ge в інертному середовищі очищеного аргону при 900 °С. Цинк сульфід одержували методом СВС (див. спосіб 2).

2. Самопоширюваним високотемпературним синтезом (СВС) з суміші порошків елементних германію, цинку та сірки високої чистоти [8]. Оскільки у процесі синтезу сірка випаровується, її брали з 10 % надлишком до стехіометрії. Суміш германію, цинку і сірки розтирали та перемішували у млині з порцеляновими кулями. Підготовлену таким чином шихту формували під тиском ~ 10^8 Па у спеціальних прес-формах у циліндри діаметром до 60 мм і висотою до 200 мм. Суміш підпалювали за допомогою розжареної електричної спіралі. Синтез проводили на зразках, діаметр яких значно перевищує критичний, що забезпечувало стаціонарний режим горіння. Зразки поміщали у циліндричні тиглі з кварцового скла, а потім – у реактор (товстостінний металевий контейнер), який заповнювали стисненим інертним газом. Тиск

інертного газу (~ $1.5 \cdot 10^7$ Па) у реакторі перевищував тиск насиченої пари над розтопом шихти, що забезпечувало отримання зразків ZnS, що мали близький до стехіометрії склад. Синтезований продукт являє собою плавлену масу, на поперечному перерізі якої видно три зони, що розрізняються за кольором та зернистістю. Це обумовлено переважно фазовим складом та структурою кристалів. Найбільш тонкою є зовнішня частина зразка, середня частина становить 80 – 90 % від маси булі, а центральна – порядку 10 %. Хімічний склад композиту, одержаного методом СВС, детально проаналізовано авторами [9]. Встановлено, що крім ZnS та Ge, у ньому містяться домішки металевого цинку та GeO_2. Останній, очевидно, виникає за рахунок взаємодії домішки ZnO, що міститься на поверхні зерен цинку, за схемою:

$$2ZnO + Ge + 2S \xrightarrow{t} ZnS + GeO_2 . \qquad (1)$$

Вміст германію у композиті становив 5 та 45 % мас. Рентгенівський фазовий аналіз проводили на автоматизованій установці ДРОН - 3 з фільтрованим CuK_α випромінюванням.

Термічне випаровування у вакуумі та нанесення тонкоплівкових покриттів на підкладки з різних матеріалів та різної конфігурації проводили на установці ВУ-1А в резистивному режимі з молібденових випарників при залишковому тискові 10^{-3} Па. Виміри оптичних (показник заломлення, коефіцієнт розсіювання) та експлуатаційних (механічна міцність, кліматична стійкість) параметрів покриттів проводилися за методиками, детальний опис яких наведено у [10].

II. Результати експерименту та їх обговорення

За своїм складом синтезовані композити є багатофазними і містять в основному гексагональну модифікацію ZnS (2H, вюрцит) з параметрами: a = 3,821(1) Å, c = 6,256(1) Å та германій (рис. 1а). Залишок матеріалу з випарника після термічного випаровування композиту у вакуумі в основному містить кубічну модифікацію ZnS (3C, сфалерит) з параметром гратки a = 5,406(1) Å, а домішковою фазою є ZnS (2H). Нанесене зі згаданого композита покриття є рентгеноаморфним (рис. 1б). При вмісті Ge у композиті понад 45 % у залишку після випаровування в якості додаткової фази з'являється германій, тобто процес випаровування порушується.

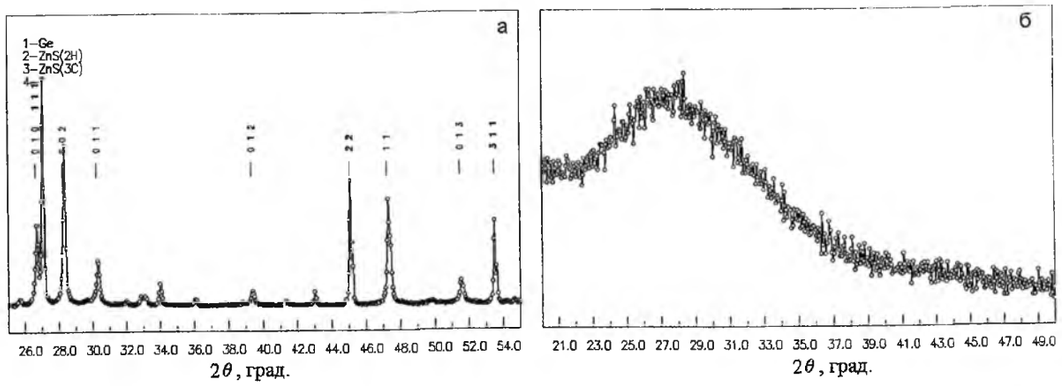


Рис. 1. – Фрагменти дифракційних спектрів композиту на основі системи ZnS - Ge (45 % мас. Ge) (а) та покриття з нього (б).

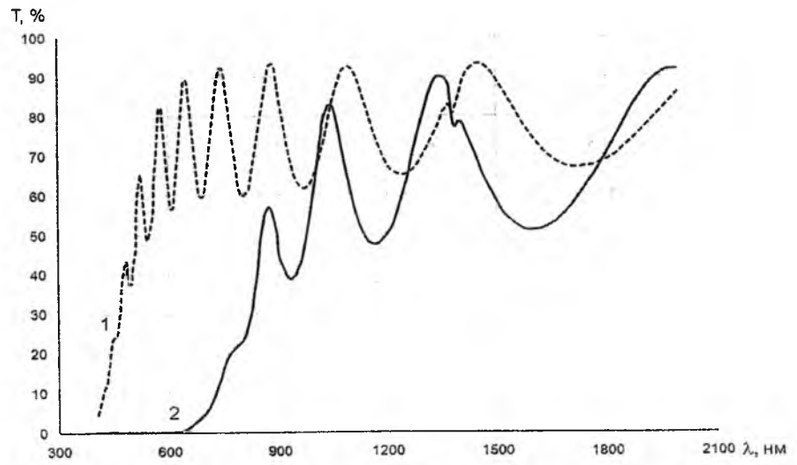


Рис. 2. Спектральні криві відбиття тонкоплівкових покриттів, одержаних випаровуванням композитів ZnS - Ge: 1 – 5; 2 – 45% мас. Фізичні товщини покриттів 933 (1) та 700 (2) нм.

Спектральні криві відбиття (рис. 2) плівок, одержаних з композитів різного складу, досить сильно відрізняються. Спостерігається помітний батохромний зсув спектральної характеристики, а також збільшення амплітуди й зменшення частоти піків на інтерференційній картині при зростанні вмісту Ge у вихідному матеріалі ZnS-Ge. Це свідчить на користь значного зростання показника заломлення: його величина змінюється від 2,35 для зразка з 5 % мас.Ge до 2,99 (3,1 у випадку СВС – зразка) для зразка зі вмістом 45 % мас.Ge (при λ = 1000 нм). Дисперсія показника заломлення також зростає у згаданому напрямі зміни складу (рис. 3).

Значення коефіцієнта розсіювання (поглинання) у плівці становлять величини порядку 10^{-3}-10^{-2}%, зростаючи зі збільшенням вмісту Ge у вихідному зразкові і зі зменшенням довжини хвилі. Спостерігається кореляція у зміні показника заломлення й короткохвильової межі області оптичної прозорості (λ_1) при зміні складу: величина λ_1 зростає від 420 до 710 (~ 730 нм для СВС – зразка) зі зростанням вмісту германію у композиті. Тонкоплівкові покриття виявили добру адгезію до підкладки (оптичного скла) й механічну міцність групи 0 (до 10000 обертів при випробуванні на приладі СМ 55). Тому композити ZnS-Ge вже зарекомендували себе як перспективні матеріали для створення інтерференційної оптики різного призначення, що працює у близькому ІЧ діапазоні спектру [11, 12].

Експериментальні результати свідчать про деякі особливості процесу випаровування у вакуумі композита ZnS-Ge. Конгруентний характер (тобто спільне випаровування ZnS і Ge) процесу може мати тільки одне пояснення: цей процес має не фізичну (PVD), а хімічну (тобто CVD) природу випаровування у вакуумі та конденсації на підкладці. Відомо [1], що сам цинк сульфід випаровується з повним розкладанням:

$$2ZnS_{,кр.} \xrightarrow{t,vac.} 2Zn_{,г} + S_{2,г} . \qquad (2)$$

При конденсації відбувається зворотний процес, причому, через більшу леткість сірки покриття дещо збагачується на цинк, який утворює дефекти структури у покритті [13]. При випаровуванні композиту відбувається інший процес, у якому бере участь і германій, а саме:

$$ZnS_{,кр.} + Ge_{,кр.} \xrightarrow{t,\ vac.} Zn_{,г.} + GeS_{,г.} \qquad (3)$$

оскільки GeS є вельми леткою речовиною [14].

Розрахунки свідчать, що останній є термодинамічно вигіднішим, ніж випаровування ZnS, й тому має відбуватися у першу чергу й бути близьким до конгруентного процесу. Оскільки леткість цинку є вищою за таку для GeS, то при конденсації на підкладці має виникати певний його дефіцит. Тому зворотний процес має відбуватися неповною мірою, й у підкладці, крім вихідних компонентів, можуть утворюватися й інші продукти за схемами:

$$Zn_{,кр.} + GeS_{,г.} \longrightarrow ZnS_{,кр.} + Ge_{,ам.}, \qquad (4)$$

$$GeS_{,г.} \longrightarrow Ge_{,ам.} + GeS_{2,ам.}, \qquad (5)$$

$$ZnS_{,кр.} + GeS_{2,ам.} \longrightarrow ZnGeS_{3,ам.}, \qquad (6)$$

$$GeS_{,г.} + GeS_{2,ам.} \longrightarrow Ge_2S_{3,ам.} . \qquad (7)$$

Очевидно, це є поясненням аморфної природи плівок, хоча при випаровуванні ZnS покриття мають переважно кристалічну природу (ZnS – сфалерит) [15]. Підтвердженням зазначеного вище є й той факт, що величина λ_1 займає проміжне значення між таким для $ZnS_{,кр.}$ (340 нм) та Ge, ам. (1200 нм), які розраховані з даних для оптичної ширини забороненої зони, наведених у [14] та [16], відповідно. Цікавим також є той факт, що значення λ_1

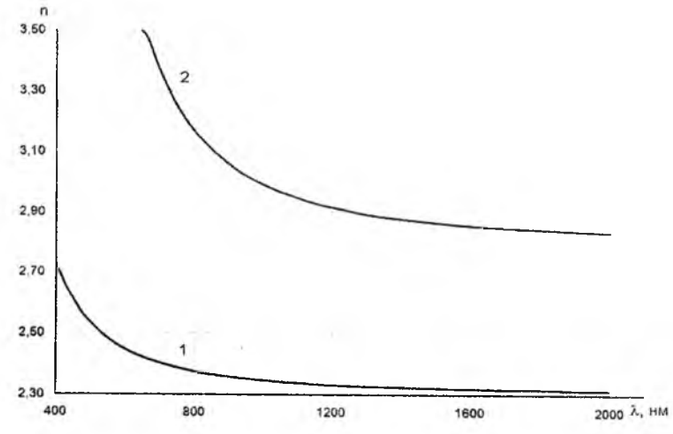


Рис. 3. Спектральні залежності (дисперсія) показника заломлення тонкоплівкових покриттів, одержаних випаровуванням композитів ZnS - Ge: 1 – 5; 2 – 45% мас.

для плівки, одержаної з композиту ZnS-Ge (45 %), є достатньо близьким до аналогічної величини GeS (520 нм для кристалічної речовини [14], 740 нм для розтопу [17] та 800 нм для аморфної плівки [18]).

Висновки

1. Встановлено CVD механізм термічного випаровування композитів ZnS-Ge у вакуумі, що полягає у взаємодії компонентів з утворенням летких речовин (GeS та Zn).

2. Виявлено вплив складу композиту ZnS-Ge на оптичні властивості утворюваних з нього тонкоплівкових покриттів. Зі зростанням вмісту з 5 до 45 % мас. Ge короткохвильова межа області прозорості зсувається від 420 до 710 (730) нм., а показник заломлення при 1000 нм – від 2,35 до 2,99 (3,1).

3. Завдяки низьким оптичним втратам ($< 10^{-2}$%) та високим експлуатаційним властивостям покриттів композит ZnS-Ge є перспективним матеріалом для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру.

[1] Н.К.Морозова, В.А.Кузнецов Сульфид цинка. *Получение и оптические свойства.* Наука, М. 200 с. (1987).

[2] Технологические лазеры. Справочник. / Г.А. Абильсиитов, В.Г. Гонтарь, А.А. Колпаков и др. / Под общ. ред. Г.А. Абильсиитова Машиностроение, М. 2, 436 с. (1991).

[3] *Handbook of Infrared Optical Materials* // P. Klocek (Ed.). Marcel Dekker Inc., New-York. Basel. Hong Kong. 613 p. (1991).

[4] M. Friz, F. Waibel. Coating materials // *Optical Interference Coatings* / N. Kaiser and H. K. Pulker (Eds) Springer-Verlag, Berlin, p.105-130 (2003).

[5] *Справочник технолога-оптика* / М.А. Окатов, Э.А. Антонов, А. Байгожин и др. / Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб.и доп. Политехника, СПб. 679 с. (2004).

[6] В.Ф. Зінченко, Г.І. Кочерба, В.П. Соболь, О.В. Мозкова, В.Я. Марків, Н.М. Бєлявіна. Особливості структури та оптичних й експлуатаційних властивостей тонкоплівкових покриттів на основі оксидів, фторидів та халькогенідів металів // *Фіз. і хім. твердого тіла,* **11** (1), с.204-210 (2010).

[7] *Справочник технолога-оптика: Справочник.* / И.Я. Бубис, В.А. Вейденбах, И.И. Духопел и др. Под общ. ред. С.М. Кузнецова и М.А. Окатова. Машиностроение, Ленингр. отделение, Л. 414 с. (1983).

[8] С.В. Козицкий, В.П. Писарский, Д.Д. Полищук и др. Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения // *Неорган.материалы.* **26**. (12) с. 2472–2475 (1980).

[9] В.П. Антонович, И.В. Стоянова, Л.И. Винарова, Г.И. Кочерба, Е.С. Иванова. Определение содержания химических форм компонентов оптического материала на основе ZnS–Ge // *Журн. аналит. химии*, **49** (7) с. 764-768 (1994).

[10] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Г.І. Кочерба, О.Г. Єрьомін, В.П. Соболь, О.В. Мозкова, В.Я. Марків, Н.М. Білявіна. Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ // *Фіз. і хім. твердого тіла*, **2** (3) сс. 351-360 (2001).

[11] А.Ф. Горбунов, В.П. Карфидов, Г.И. Кочерба, Д.М. Фейгин, Ш.А. Фурман. Материал для оптических покрытий // *А.с. № 1679451 А1 СССР, МПК G 02 B 5/28, заявл. 19.07.1989 г., от 23.09.1991 г., бюл. №35.*

[12] Г.І. Кочерба, В.Ф. Зінченко, О.В. Мозкова, В.П. Соболь. Матеріал для інтерференційних покриттів // *Патент №45354 на корисну модель Україна, МПК (2009) G02B 5/28, заявл. № и 2009 04665, від 12.05.2009, від 03.09.2009 р.*

[13] В.Ф. Зінченко, В.П. Соболь, Г.І. Кочерба, Є.В. Тімухін. Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових систем інтерференційної оптики (огляд) // *Фіз. хім. тверд. тіла*, **8** (3) сс. 441-450 (2007).

[14] Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. *Сульфиды.* Металлургия, М. 304 с. (1972).

[15] В.Ф. Зінченко, В.П. Антонович, І.Р. Магунов, Г.І. Кочерба, В.П. Соболь, О.В. Мозкова, Б.А. Горштейн. Плівкоутворюючі матеріали та багатошарові покриття інтерференційної оптики технологічних ІЧ – лазерів // *Наука та інновації*, **5** (6), сс. 5-10 (2009).

[16] P. Višcor, R. Cattel, R.P. Ferrier, A.D. Yoffe. In situ studies of optical, structural and electrical properties of films evaporated and annealed in UHV. // *Proc. Sixth Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond. „Structure and properties of no-crystalline semiconductors"* (Ed. B.T. Kolomoets). Nauka, L. p. 58 (1976).

[17] А.А. Великанов, Т.А. Кусницына, О.Н. Мустяца, В.Ф. Зинченко. Транспорт тока в халькогенидных расплавах // *Тр. шестой международной конф. по аморфн. жидк. полупроводникам „Структура и свойства некристаллических полупроводников"*. Наука, Л. сс. 366-370 (1976).

[18] Р.Р. Романюк, О.Г. Миколайчук. Край фундаментального поглинання вісмутовмісних аморфних плівок моносульфіду германію до і після дії електронного пучка // *Фіз. хім. твердого тіла*, **8** (2) сс. 317-320 (2007).

V. F. Zinchenko[1], G. I. Kocherba[2], I. R. Magunov[1], O. V. Mozkova[3], V. P. Sobol'[3], N. M. Belayavina[4]

Optical Properties of The Thin-Film Coatings Obtained from the Zns–Ge Composites by CVD

[1]*A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, vfzinchenko@ukr.net*

[2]*JV"New Materials and Technologies", 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: nmt@paco.net;*

[3]*Central Design Office "Arsenal", 8, Moscovska Street, 02010, Kyiv, Ukraine, borisgor@i.com.ua*

[4]*Taras Shevchenko Kyiv National University, 64, Volodymyrska Str., 01003, Kyiv, Ukraine, e-mail: belmar@mail.univ.kiev.ua*

The process of thermal evaporation in vacuum of the ZnS-Ge composites is studied and its CVD mechanism is established. Obtained thin-film coatings are X-ray amorphous and reveal high optical (transparency) and operational (mechanical durability) properties, which could be varied by means of the composition variation in wide ranges.

Key words: thin-film coatings, optical properties, composite, thermal evaporation.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 438-444

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 438-444

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

В.В. Прокопів (мол.)

Область гомогенності та квазіхімія власних точкових дефектів у тонких плівках станум телуриду, вирощених з парової фази

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

Запропонована модель квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів у плівках станум телуриду при їх вирощуванні з парової фази методом гарячої стінки в припущенні утворення двократно йонізованих дефектів за Шотткі ($V_{Sn}^{2-} - V_{Te}^{2+}$) і чотиризарядних вакансій стануму V_{Sn}^{4-} . Одержано аналітичні вирази для визначення концентрації дірок (p), вакансій стануму $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$, $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ і телуру $\left[V_{Te}^{2+}\right]$ через константи квазіхімічних реакцій їх утворення K і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} . Встановлено залежності концентрацій вільних носіїв заряду та переважаючих точкових дефектів від технологічних факторів: температури підкладки $T_П$, температури випаровування $T_В$, парціального тиску пари телуру P_{Te_2} . Знайдено співвідношення між вакансіями стануму $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$ та $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ в плівках станум телуриду одержаних за різних технологічних факторів.

Ключові слова: тонкі плівки, станум телурид, точкові дефекти, квазіхімічні рівняння.

Стаття поступила до редакції 05.01.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Плівки сполук $A^{IV}B^{VI}$ – перспективні матеріали для детекторів і джерел інфрачервоного діапазону оптичного спектра випромінювання і термоелектричних приладів.

Основним фактором, що визначає робочі характеристики приладових структур є дефекти кристалічної будови базового матеріалу які в свою чергу визначаються технологічними факторами процесу вирощування. На даний час недостатньо вивчена природа атомних дефектів у тонкоплівковому матеріалі [1]. Так, зокрема, при вивченні процесів дефектоутворення у плівках сполук $A^{IV}B^{VI}$ виникає необхідність в одночасному врахуванні більш широкого спектра зарядових станів власних точкових дефектів [2]. Наукова сторона питання потребує належної систематизації експериментальних результатів та їх теоретичного обґрунтування. Таким чином, проблеми, пов'язані з дослідженням дефектоутворення в тонких плівках станум телуриду і розробкою фізичних основ керування їх видом та концентрацією за умов вирощування, є актуальними. Їх розв'язання може відкрити нові можливості ефективного використання халькогенідів свинцю і олова в мікрооптоелектроніці.

Формування дефектної підсистеми матеріалу в значній мірі визначається особливостями його області гомогенності. Досліджуючи область гомогенності стануму телуриду методами мікроструктурного рентгенівського аналізу, а також методом вимірювання мікротвердості було встановлено, що область гомогенності стануму телуриду лежить цілком на стороні надлишку телуру відносно стехіометричного складу і має максимальну протяжність від 50,1 ± 0,1 до 50,9 ± 0,1% атомного вмісту телуру при 673 К. Максимум на кривій ліквідусу був встановлений прецизійним термічним аналізом і не співпадає зі стехіометричним складом, а відповідає складу 50,4% атомного вмісту телуру і температурі 1079,05 ± 0,3 К [3] (рис. 1).

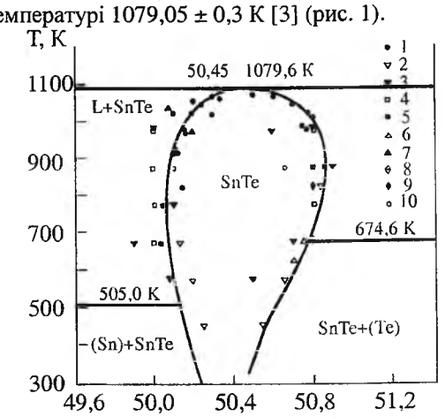


Рис. 1. Область гомогенності SnTe [3].

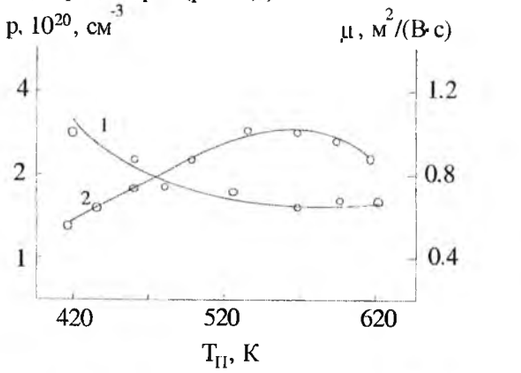
Надлишковий телур спричиняє р-тип провідності матеріалу. Таким чином, при вирощуванні плівок SnTe будуть утворюватись дефекти переважно акцепторного типу.

Метою роботи є аналіз дефектів у плівках SnTe, вирощених із парової фази, встановлення залежності їх концентрацій від технологічних факторів для вибору оптимальних умов технологічного процесу.

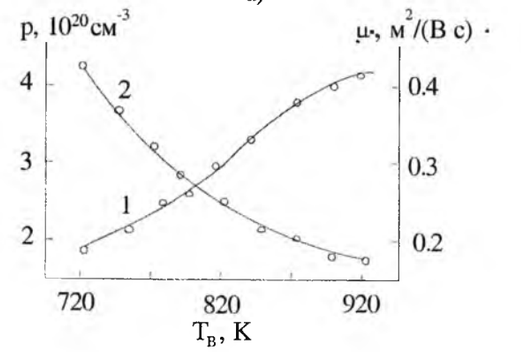
I. Експеримент

Тонкі плівки вирощували із парової фази методом гарячої стінки на монокристалічних підкладках із BaF_2 , сколотих по площині (111) [4].

При дослідженні епітаксійних плівок станум телуриду встановлено діркову провідність матеріалу для всіх використовуваних температурних режимів вирощування (рис. 2). Це пов'язано із повним зміщенням на Т-х-діаграмі Sn-Te області гомогенності в сторону телуру (рис. 1). Із збільшенням температури осадження зменшується концентрація дірок (рис. 2,а).



а)



б)

Рис. 2. Залежність концентрації дірок p (1) і рухливості μ (2) в плівках станум телуриду від:
а) температури осадження $T_П$, (температура випаровування $T_В$ = 810 К)
б) температури випаровування $T_В$, (температура осадження $T_П$ = 610 К) [4].

Епітаксійні плівки, одержані при оптимальних температурах осадження ($T_П$ = 570 К) мають мінімальне значення концентрації дірок (~$7\cdot10^{19}$ $см^{-3}$) і характеризуються найбільшими рухливостями носіїв заряду (0,1 $м^2В^{-1}с^{-1}$ при 300 К).

Підвищення температури випаровування наважки ($T_В$ = 710-898 К), при постійній температурі осадження ($T_П$ = 610 К), призводить до збільшення концентрації дірок (рис. 2,б).

Тиск пари стануму при використовуваних температурах випаровування SnTe незначний ($P_{Sn} < 10^{-10}$ Па). Тому у процесах осадження плівок SnTe металічна компонента суттєвої ролі відігравати не буде. На формування атомної дефектної структури плівок впливатиме телур, який є у парі поряд із молекулами станум телуриду та їх димерами [6].

II. Квазіхімічні рівняння

За умови, що при вирощуванні плівок станум телуриду з парової фази методом гарячої стінки утворюються двократно йонізовані дефекти за Шотткі ($V_{Sn}^{2-} - V_{Te}^{2+}$) і чотиризарядні вакансії стануму V_{Sn}^{4-} . Таке припущення правомірне у зв`язку з тим, що при утворенні вакансії в SnTe релаксація навколо вузла, що звільняється, має великий енергетичний ефект і цей процес проходить досить легко [5]. Про це свідчать і експериментальні результати вивчення концентраційної залежності параметра гратки і порівняння пікнометричної і рентгенівської густини [6]. Природно припустити, що переважаючим в даному матеріалі є дефектоутворення за Шотткі.

Числовий розрахунок енергетичного спектра вакансій металу і халькогену, виконаний у [7] показав, що для сполук $A^{IV}B^{VI}$ вакансії металу є двократними акцепторами, а вакансії халькогену – двократними донорами. Про міжвузловий атом стануму в SnTe є суперечливі дані, а міжвузловий Te, скоріше, електронейтральний. За даними мессбауерівської спектроскопії частина атомів стануму може бути в чотирьохвалентному стані Sn^{4+} [8]. Вилучення таких атомів з кристалічної гратки може призвести до утворення чотирикратно йонізованих вакансій стануму V_{Sn}^{4-} .

Згідно Крегеру [9], процес дефектоутворення можна описати системою квазіхімічних реакцій наведених у таблиці. Тут $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ – константа рівноваги реакції, де K_0 – передехпоненційний множник, що мало залежать від температури, ΔH – ентальпія реакції; P_{Te_2} – парціальний тиск пари телуру; e^- – електрон; h^+ – дірка; n і p – концентрації електронів і дірок відповідно, "S" – тверде тіло, "V" – пара.

Метод квазіхімічних реакцій був успішно застосований для опису процесів дефектоутворення у кристалах SnTe в роботах [10–12].

Реакція (I) описує утворення нейтральних вакансій за Шотткі, (II) – проникнення атомів телуру з парової фази у плівку з утворенням нейтральної V_{Sn}^0 металічної вакансії, (III)-(V) – йонізацію

Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у кристалах телуриду свинцю

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0, ($см^{-3}$, Па)	ΔH, еВ	Література
I	$"0" = V_{Te}^0 + V_{Sn}^0$	$K_S = \left[V_{Sn}^0\right]\cdot\left[V_{Te}^0\right]$	$1{,}1\cdot10^{48}$	2,38	[13]
II	$\frac{1}{2}Te_2^V = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2,V} = \left[V_{Sn}^0\right]\cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$4{,}0\cdot10^{17}$	-0,38	[13]
III	$V_{Te}^0 = V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K_a' = \left[V_{Te}^{2+}\right]\cdot n^2 / \left[V_{Te}^0\right]$	$1{,}46\cdot10^{32}\cdot T^3$	0,02	[12]
IV	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{2-} + 2h^+$	$K_b' = \left[V_{Sn}^{2-}\right]\cdot p^2 / \left[V_{Sn}^0\right]$	$1{,}46\cdot10^{32}\cdot T^3$	0,02	[12]
V	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{4-} + 4h^+$	$K_b'' = \left[V_{Sn}^{4-}\right]\cdot p^4 / \left[V_{Sn}^0\right]$	$2{,}14\cdot10^{64}\cdot T^6$	0,04	
VI	$"0" = e^- + h^+$	$K_i = n\cdot p$	$3{,}66\cdot10^{31}\cdot T^3$	0,18	[12]
VII	$SnTe^S = Sn^S + \frac{1}{2}Te_2^V$	$K_{SnTe} = P_{Te_2}^{1/2}$	$1{,}75\cdot10^7$	1,53	[12]
VIII	$4\left[V_{Sn}^{4-}\right] + 2\left[V_{Sn}^{2-}\right] + n = 2\left[V_{Te}^{2+}\right] + p$				

утворених дефектів. Реакція (VI) описує збудження власної провідності. Реакція (VII) описує сублімацію твердого станум телуриду із розкладом на компоненти. (VIII) – рівняння повної електронейтральності. Слід відмітити, що реакції (I)-(VI) проходять на підкладці і їх константи рівноваги є функціями температури підкладки $T_П$, а реакція (VII) відбувається у випарнику і її константа рівноваги є функцією температури випаровування T_B.

Система рівнянь (I)-(VIII) (табл.) дозволяє розрахувати концентрацію носіїв струму і дефектів, якщо відомі значення констант рівноваги реакцій Ka, K_b, K_i, K_S, $K_{Te_2,V}$, K_{SnTe}. Знайдемо концентрацію дірок розв'язуючи систему рівнянь (I)-(VIII). Для цього з рівнянь (I)-(VII) знайдемо вирази для вакансій стануму $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$, $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ і телуру $\left[V_{Te}^{2+}\right]$ через константи рівноваги K і концентрацію дірок p:

$$\left[V_{Sn}^{2-}\right] = K_b' K_{Te_2,V} K_{SnTe}\cdot p^{-2}; \quad (1)$$

$$\left[V_{Sn}^{4-}\right] = K_a'' K_{Te_2,V} K_{SnTe}\cdot p^{-4}; \quad (2)$$

$$\left[V_{Te}^{2+}\right] = K_a' K_S (K_i^2 K_{Te_2,V} K_{SnTe})^{-1}\cdot p^2. \quad (3)$$

Вираз для концентрації електронів знайдемо з (VI):

$$n = K_i / p \quad (4)$$

Підставляємо одержані вирази в рівняння електронейтральності (VIII), при цьому одержимо рівняння п'ятого степеня:

$$Ap^5 + Bp^4 - Cp^2 - Dp + F = 0. \quad (5)$$

Тут

$$A = 2K_a' K_S (K_i^2 K_{Te_2,V} K_{SnTe})^{-1};$$

$$B = 1; \quad C = K_i + K_{Te_2,V} K_{SnTe} K_b;$$

$$D = 2K_b' K_{Te_2,V} K_{SnTe}; \quad (6)$$

$$F = 4K_b'' K_{Te_2,V} K_{SnTe}.$$

Холлівську концентрацію дірок p_X знайдемо з виразу:

$$p_X = p - K_i / p \quad (7)$$

III. Обговорення результатів

Деякі результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від температури підкладки $T_П$, температури випаровування T_B і парціального тиску пари телуру P_{Te_2} наведено на рис. 3-9.

З рисунків видно, що з підвищенням температури підкладки $T_П$, при постійній температурі випаровування T_B і парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела, концентрація дірок p зменшується (рис. 3), що якісно узгоджується з експериментом (рис. 2,а). Розрахунок концентрації дефектів показав, що у плівках SnTe вакансії телуру V_{Te}^{2+} утворюються у незначних кількостях (на рисунках не показано) і концентрація носіїв струму

визначається в основному концентрацією вакансій стануму $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$ та $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$. При цьому, зі збільшенням температури підкладки, при постійній температурі випаровування T_B і парціальному тиску пари телуру додаткового джерела телуру P_{Te_2}, концентрація двократно йонізованих вакансій стануму $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$ спадає, а чотирикратно йонізованих $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ зростає (рис. 3), тому й їх відношення $k = \left[V_{Sn}^{2-}\right] / \left[V_{Sn}^{4-}\right]$ зменшується (рис. 4).

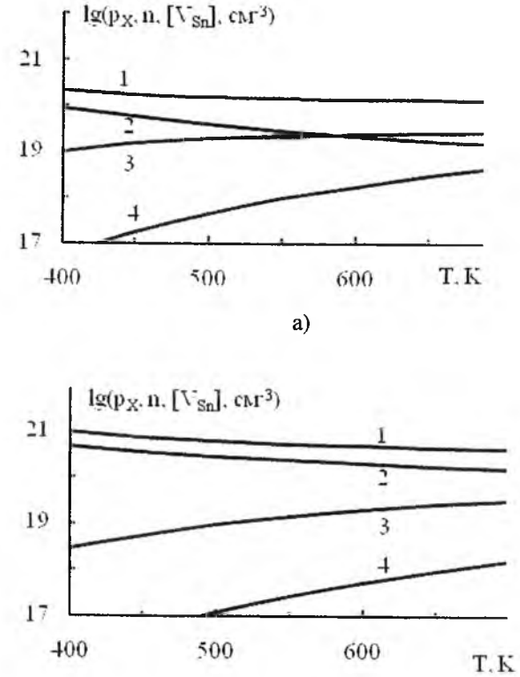


Рис. 3. Залежності концентрації дірок p (1), електронів (4), вакансій стануму $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$ (2) та $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ (3) у плівках станум телуриду від температури підкладки $T_П$ при температурі випаровування T_B = 800 K і парціальному тиску пари телуру додаткового джерела телуру P_{Te_2}, Па: а) – 10^{-3}, б) – 10.

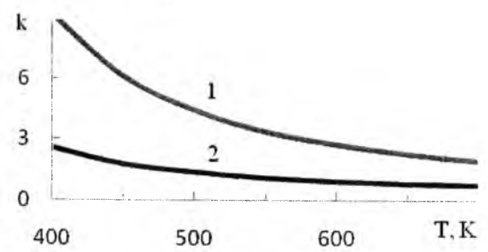


Рис. 4. Залежності відношення концентрації вакансій стануму $k = \left[V_{Sn}^{2-}\right] / \left[V_{Sn}^{4-}\right]$ у плівках станум телуриду від температури підкладки $T_П$ при температурі випаровування T_B = 800 K і парціальному тиску пари телуру P_{Te_2}, Па: 1 – 10, 2 – 10^{-3}.

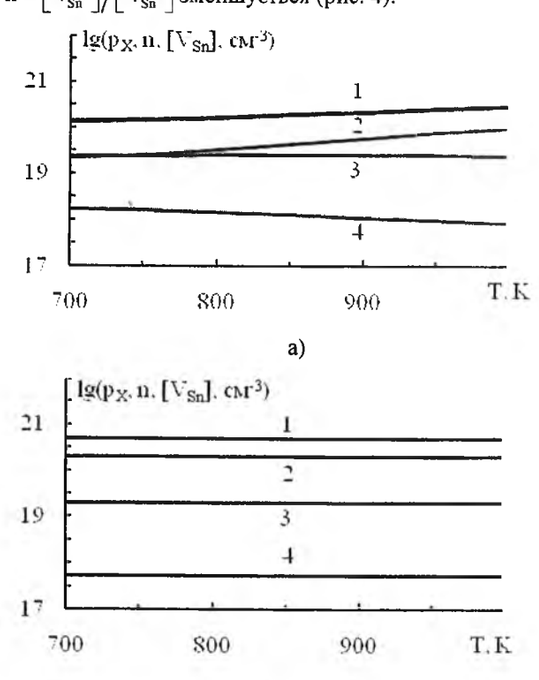


Рис. 5. Залежності концентрації дірок p (1), електронів (4), вакансій стануму $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$ (2) та $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ (3) у плівках станум телуриду від температури випаровування T_B при температурі підкладки $T_П$ = 600 K і парціальному тиску пари телуру додаткового джерела телуру P_{Te_2}, Па: а) – 10^{-3}, б) – 10.

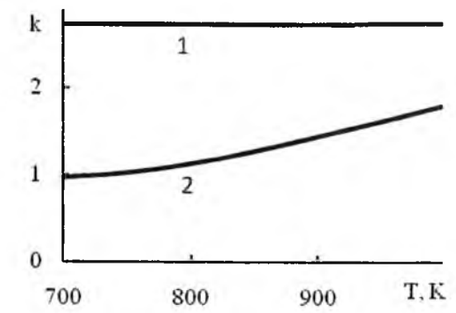


Рис. 6. Залежності відношення концентрації вакансій стануму $k = \left[V_{Sn}^{2-}\right] / \left[V_{Sn}^{4-}\right]$ у плівках станум телуриду від температури випаровування T_B при температурі підкладки $T_П$ = 600 K і парціальному тиску пари телуру додаткового джерела телуру P_{Te_2}, Па: 1 – 10, 2 – 10^{-3}.

Збільшення температури випаровування T_B, при низьких значеннях парціального тиску пари телуру P_{Te_2} і незмінній температурі підкладки $T_П$,

призводить до незначного зростання концентрації дірок p (рис. 5, а), що також якісно узгоджується з експериментом (рис. 2,б). Концентрації вакансій стануму при цьому зростають, а концентрації вакансій телуру $\left[V_{Te}^{2+}\right]$ і електронів n спадають (рис. 5, а). Причому, концентрація вакансій стануму $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$ зростає в більшій мірі ніж чотирикратно йонізованих $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ тому й їх відношення $k=\left[V_{Sn}^{2-}\right]/\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ зростає (рис. 6, крива 2).

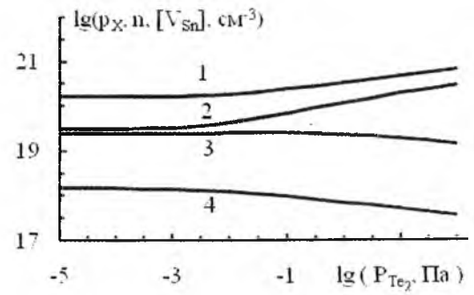
Зміна температури випаровування T_B, при високих значеннях парціального тиску пари телуру P_{Te_2} і сталій температурі підкладки $T_П$, істотно не впливає на концентрацію як дефектів (вакансій $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$, $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$, $\left[V_{Te}^{2+}\right]$), так і вільних носіїв заряду (дірок p і електронів n) (рис. 5, б). Зрозуміло, що і відношення $k=\left[V_{Sn}^{2-}\right]/\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ при цьому залишається незмінним (рис. 6, крива 1)

Зміна парціального тиску пари телуру P_{Te_2}, при постійній температурі підкладки $T_П$ і температурі випаровування T_B та при малих значеннях тиску телуру ($P_{Te_2}<10^{-3}$ Па), не впливає на концентрацію вільних носіїв заряду і дефектів (рис. 7). Подальше ж збільшення P_{Te_2} призводить до зростання концентрації дірок p та двократно йонізованих вакансій стануму $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$ і спадання концентрації чотирикратно йонізованих вакансій стануму $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$, вакансій телуру $\left[V_{Te}^{2+}\right]$ та електронів n. Відношення концентрації вакансій стануму $k=\left[V_{Sn}^{2-}\right]/\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ також залишається незмінним при малих значеннях тиску телуру P_{Te_2} і зростє при дальнішому його збільшенні (рис. 8).

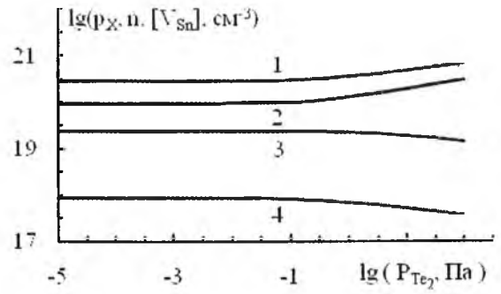
Область, де концентрації вільних носіїв заряду і дефектів не залежать від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру розширюється із збільшенням температури випаровування T_B (рис. 7).

Такі особливості баричних залежностей для плівок SnTe пояснюються тим, що при низьких тисках телуру P_{Te_2} додаткового джерела, тиск телуру в системі визначається температурою випаровування T_B (рівняння VI, табл.).

Таким чином, у плівках станум телуриду, вирощених при низьких значеннях температури підкладки $T_П$ і високих значеннях парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру, переважаючими дефектами будуть двократно йонізовані вакансії стануму $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$. У плівках вирощених при високих значеннях температури підкладки $T_П$ і низьких значеннях парціального тиску пари телуру P_{Te_2} будуть переважати чотирикратно



а)



б)

Рис. 7. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (4), та вакансій стануму $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$ (2) та $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ (3) у плівках станум телуриду від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру при температурі підкладки $T_П$ =600 К і температурі випаровування T_B, К: а – 800, б – 1000.

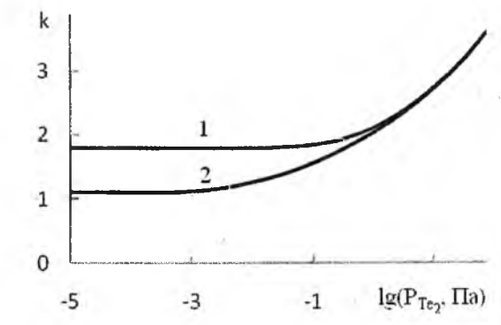


Рис. 8. Залежності відношення концентрації вакансій стануму $k=\left[V_{Sn}^{2-}\right]/\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ у плівках станум телуриду від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру при температурі підкладки $T_П$ =600 К і температурі випаровування T_B, К: 1 – 1000, 2 – 800.

йонізовані вакансії стануму $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$. Області переважання чотирикратно $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ чи двократно $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$ йонізованих вакансій стануму при температурі випаровування T_B = 800 К показані на рис. 9.

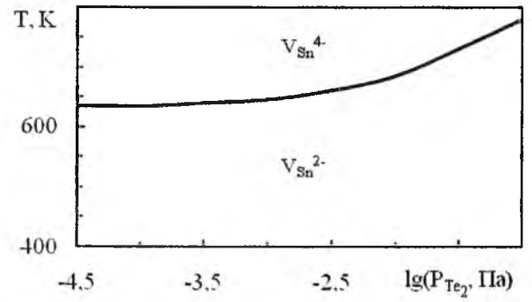


Рис. 9. Області переважання чотирикратно $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ і двократно $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$ йонізованих вакансій стануму на T – P_{Te_2} діаграмі. Температура випаровування T_B = 800 К.

Висновки

За допомогою квазіхімічних реакцій утворення точкових дефектів описано дефектоутворення в плівках станум телуриду при їх вирощуванні з парової фази методом гарячої стінки. Одержано аналітичні вирази залежностей концентрації дірок (p), вакансій стануму $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$, $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ і телуру $\left[V_{Te}^{2+}\right]$ від технологічних факторів: температури підкладки $T_П$, температури випаровування T_B та парціального тиску пари телуру P_{Te_2}.

Показано, що в плівках SnTe вирощених при низьких значеннях температури підкладки $T_П$ і високих значеннях парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру переважаючими дефектами будуть двократно йонізовані вакансії стануму $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$, а у плівках вирощених при інших значеннях цих технологічних факторів будуть переважати чотирикратно йонізовані вакансії стануму $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$.

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі та обговорення результатів дослідження.

Робота виконана в рамках проекту МОНУ (державний реєстраційний номер 0107U000768) і проекту державного агенства з питань науки, іновацій та інформації України (д.р.н. 0110U007675)

Прокопів В.В. (мол.) – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

[1] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галущак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$*. Плай, Івано-Франківськ. 164 с. (2000).

[2] *Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Том. II. Тонкі плівки $A^{IV}B^{VI}$*. За заг. ред. Д. Фреїка. Плай, Івано-Франківськ. 296 с. (2009).

[3] Кузнецов В.Л. Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамических свойств в системе Sn-Te // *Неорганические материалы*, **32**(3), сс. 261-272 (1996).

[4] Д.М. Фреик, М.А. Галущак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок.* Вища школа, Львов. 152 с. (1988).

[5] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // *УФЖ*, **36**(11), сс. 1692-1713 (1991)

[6] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$*. Наука, М. (1975).

[7] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. Кристаллические структуры и симметрия электронного спектра полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ // *Ж. эксперим. и теор. физики*. 75(4), сс. 1362-1379 (1978).

[8] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин, А.В. Ермолаев, С.М Иркаев Электрическая активность изоэлектронной примеси германия в халькогенидах свинца // *ФТП*, **31**(3), сс. 381-383 (1997)

[9] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристал лов*. Мир, М. 654 с. (1969).

[10] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, В.В. Борик, Я.І. Дроняк. Кристалохімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс. 543-548 (2001).

[11] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. Квазіхімічний опис нестехіометрії телуриду олова // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(2), сс. 223-227 (2001).

[12] В.В. Прокопів Квазіхімічний опис власних атомних дефектів телуриду олова //*Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(2), сс. 281-284 (2002).

[13] В.П. Зломанов, А.М. Гаськов. Собственные и примесные дефекты в соединениях группы $A^{IV}B^{VI}$ // *Рост полупроводниковых кристаллов и пленок: Новые методики, легирование, критерии функциональной пригодности материалов.* Новосибирск, Ч.II. сс. 116-133 (1984).

V.V. Prokopiv (Jr.)

Homogeneity Field and Quasychemistry of Own Point Defects in Tin Telluride Thin Films Growing from Vapor Phase

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National Universuty,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The model of quasichemical reactions for formation of own point defects in tin telluride films that growing from vapor phase by hot-wall method under assumption of double-ionizing Schottky defects (V_{Sn}^{2-} - V_{Te}^{2+}) and four-ionizing tin vacancy V_{Sn}^{4-} are proposed. Formulas for determining the concentrations of holes (p), tin vacancies $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$, $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ and tellurium $\left[V_{Te}^{2+}\right]$ through constants of quasichemical reactions of their formation K and partial vapor pressure of tellurium (P_{Te_2}). There are receive the dependences of both the free carriers concentration and prevailing defects from technological factors, as substrate temperature (T_S), control of temperature evaporation (T_E), partial vapor pressure of tellurium (P_{Te_2}). It is receive the correspondence between tin vacancies $\left[V_{Sn}^{2-}\right]$ and $\left[V_{Sn}^{4-}\right]$ in tin telluride films at growing from vapor phase at different technology modes.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 445-454

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 445-454

УДК 539.2

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, О.М. Возняк, Т.О. Паращук, В.М. Чобанюк, І.В. Горічок

Локалізовані стани електронів у напівпровідниках. II. Експериментальні методи дослідження

(огляд)

Фізико-хімічний інститут,
кафедра фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
76025, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, Україна

Представлено аналіз експериментальних методів визначення мілких і глибоких центрів у напівпровідникових кристалах. Особлива увага звернута на кінетичні, релаксаційні та оптичні методи визначення енергії йонізації дефектів. Підкреслено особливості використання відзначених експериментальних методів та отриманих на їх основі результатів.

Ключові слова: локалізовані стани, донорні рівні, акцепторні рівні, енергія йонізації дефектів.

Стаття поступила до редакції 15.04.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

Зміст

Вступ
1. **Кінетичні методи**
   - 1.1. **Температурна залежність електропровідності**
   - 1.2. **Температурна залежність коефіцієнта Холла**
   - 1.3. **Термо-ЕРС**
2. **Релаксаційні методи**
   - 2.1. **Методи релаксаційної і нестандартної спектроскопії глибоких рівнів**
   - 2.2. **Термостимульовані методи**
3. **Оптичні методи**
   - 3.1. **Оптичне поглинання**
   - 3.2. **Температурна залежність фотопровідності**
   - 3.3. **Фотолюмінесценція**

Висновки
Література

Вступ

У тих областях концентрацій носіїв заряду і температур, які є робочими для напівпровідникових пристроїв, електронні властивості самих матеріалів дуже чутливі до характеру і концентрації різного роду дефектів кристалічної гратки. Тому цілком природно, що вивчення останніх, являє собою один з провідних напрямків досліджень напівпровідників вже на протязі довгого часу.

У розрахунку зонної структури різних напівпровідників теорія досягла значних успіхів [1], однак, при необхідності кількісного визначення параметрів локалізованих станів електронів, її можливості часто виявляються обмеженими. Справа в тому, що, якщо енергетичні рівні розраховуються з точністю ~(0,3-0,5)еВ, то такі диференціальні характеристики, як, наприклад, ефективна маса, не можуть бути знайдені з допустимою точністю. Тому для визначення зонних параметрів потрібно звертатися до експериментальних методів дослідження. Також отримані в експерименті дані, використовуються для уточнення результатів теоретичних розрахунків і створення адекватної картини електронного енергетичного спектру.

Така взаємодія теорії і експерименту дала прекрасні плоди при вивченні зонної структури багатьох напівпровідників – германію, кремнію, сполук типу III-V, II-VI та ін. Без такої взаємодії неможливі дослідження, які могли б привести до надійних кількісних результатів. Очевидно, що та чи інша експериментальна методика може виявитися ефективною лише при використанні впливів (електричних, магнітних і теплових полів, опромінення, стиснення і т.д.), до яких достатньо чутливі характеристики зонної структури. При вивченні локалізованих станів електронів використовуються явища переносу, а також кінетичні, оптичні, магнітні явища у напівпровідниках. Використання різних методів вивчення дозволяє знайти параметри як «мілких», так і «глибоких» та резонансних станів.

I. Кінетичні методи

1.1. Температурна залежність електропровідності

Одним з найпростіших і найчастіше використовуваних методів визначення енергії йонізації дефектів є вивчення залежності електропровідності від температури.

Електропровідність σ напівпровідників, як відомо, залежить від концентрації носіїв заряду n і їх рухливості μ, тобто

$$\sigma = en\mu . \qquad (1.1)$$

Розглянемо залежність електропровідності від температури для випадку домішкового напівпровідника, наприклад електронного. Нехай N_d – концентрація атомів донорної домішки, а E_d – енергія йонізації донорної домішки, тобто відстань від рівня донорів до нижньої границі зони провідності E_c. У цьому випадку, коли N_d не є занадто малим, а $\Delta E_0 > kT$, число електронів, вивільнених з атомів домішки в стані теплової рівноваги, дорівнює:

$$n' = \sqrt{N_d}\sqrt{N_{E\phi}}\exp\left(-\frac{E_d}{2kT}\right), \qquad (1.2)$$

де $N_{E\phi} = \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{2kT}\right)$, k – стала Больцмана, T – температура, ΔE_0 - ширина забороненої зони.

Знайдемо відношення числа n' електронів, які створюються атомами домішки, до числа n_0 електронів, що надходять від основної гратки напівпровідника:

$$\frac{n'}{n_0} = \frac{\sqrt{N_d}}{\sqrt{N_{E\phi}}}\exp\left(\frac{\Delta E_0 - E_d}{2kT}\right). \qquad (1.3)$$

Аналіз температурної залежності n'/n_0 показує, що при низьких температурах електропровідність домішкового напівпровідника буде, в основному, обумовлена електронами домішки. А при високих температурах практично всі атоми домішки будуть йонізовані і дійсне зростання провідності відбуватиметься лише за рахунок власних електронів напівпровідника.

В загальному вигляді ми можемо виразити електропровідність σ як суму провідності основної гратки $\sigma_{осн}$ і провідності $\sigma_{дом}$, обумовленої домішками, тобто:

$$\sigma = \sigma_{осн} + \sigma_{дом} = \sigma_0 e^{\frac{\Delta E_0}{2kT}} + \sigma_0' e^{\frac{E_d}{2kT}}. \qquad (1.4)$$

Величини σ_0 і σ_0' визначають власну і домішкову електропровідність при $T \to \infty$, що відповідає відриву валентних електронів від усіх атомів. У тих областях температур, при яких вивчаються напівпровідники, величини σ_0 і σ_0' вважаються сталими.

Логарифмуючи вираз (1.4), для власної і домішкової електропровідностей отримаємо:

$$\lg\sigma_{осн} = \lg\sigma_0 - 0{,}43\frac{\Delta E_0}{2kT}, \quad \lg\sigma_{дом} = \lg\sigma_0' - 0{,}43\frac{E_d}{2kT}. \qquad (1.5)$$

Тангенси нахилу цих прямих дорівнюють:

$$\operatorname{tg}\alpha = 0{,}43\frac{\Delta E_0}{2k}, \quad \operatorname{tg}\alpha' = 0{,}43\frac{E_d}{2k}. \qquad (1.6)$$

Отже, енергії йонізації власної і домішкової провідності дорівнюють відповідно:

$$\Delta E_0 = \frac{2k}{0{,}43}\operatorname{tg}\alpha, \quad E_d = \frac{2k}{0{,}43}\operatorname{tg}\alpha'. \qquad (1.7)$$

Для визначення $\operatorname{tg}\alpha$ і $\operatorname{tg}\alpha'$ розглядають графік залежності $\lg\sigma$ від $1/T$. Ця залежність зображується кривою, яка має дві прямолінійні ділянки, що відповідають власній і домішковій електропровідностям. Замість електропровідності часто розглядають питомий опір напівпровідника.

На рис. 1, наведені найбільш характерні залежності $\rho(T)$ [2] для двох зразків з $\rho = 2\cdot10^9$ і $4\cdot10^9$ Ом·см при температурі $T = 300$ K.

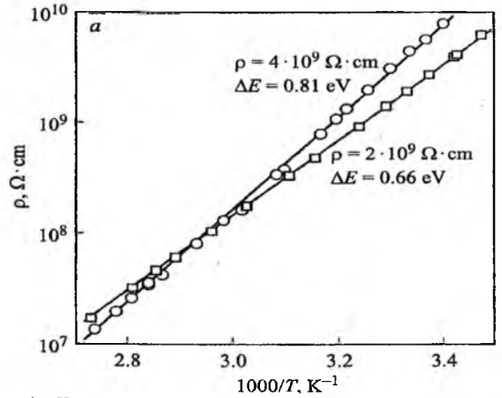


Рис. 1. Температурні залежності питомого опору в напівізолюючому CdTe при T = 300K [2].

При аналізі електропровідності в напівізолюючому CdTe автори [2] виявили два акцепторні рівні з енергіями активації, $E_a = 0{,}66$ еВ і $E_a = 0{,}81$ еВ відповідно.

1.2. Температурна залежність коефіцієнта Холла

Вимірювання ефекту Холла широко використовується в якості методу визначення концентрації носіїв, оскільки при зміні знаку заряду носіїв холлівська поле змінює напрям на протилежний. Тобто знак ефекту Холла вирішує питання типу провідності. Крім основного застосування, також вимірюється температурна залежність ефекту Холла, оскільки остання дає можливість визначити енергетичне положення рівнів електронів, зумовлених дефектами.

Розглянемо спочатку, як повинна змінюватися концентрація носіїв з температурою, якщо в забороненій зоні є донорні (або акцепторні) рівні, глибина залягання яких невелика (мілкі рівні).

Концентрація вільних носіїв заряду в компенсованих напівпровідниках знаходиться із рівняння електронейтральності:

$$n_o + N_a^- = N_d^+ + p_o, \qquad (1.8)$$

де n_o, p_o – концентрації вільних електронів і дірок, N_a^-, N_d^+ - концентрації заряджених акцепторів і донорів відповідно. Розподіл електронів на донорних і акцепторних рівнях визначається функцією Фермі-Дірака з урахуванням спінового виродження рівнів:

$$n_d = \frac{N_d}{1 + g_d^{-1}\exp\frac{E_d - E_F}{kT}}, \quad N_a^- = \frac{N_a}{1 + g_a\exp\frac{E_d - E_F}{kT}}. \qquad (1.9)$$

g_d, g_a – фактори спінового виродження [5], E_F – енергія Фермі. Для невиродженого електронного напівпровідника $N_a^- \approx N_a$ і $n_o >> p_o$. Тоді рівняння (1.8) з врахуванням (1.9) набуде вигляду:

$$\frac{n_0 + N_a}{N_d - N_a - n_0} = g_d^{-1}\exp\frac{E_d - E_F}{kT}. \qquad (1.10)$$

При зміні температури енергія Фермі E_F також змінюється, тому рівняння в вигляді (1.10) не використовується для аналізу температурної залежності $n_0(T)$. Зміну E_F можна ототожнити зі зміною $n_0(T)$:

$$n_0 = N_c\exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right), \qquad (1.11)$$

тоді експоненту у (1.10), використовуючи (1.11), можна представити наступним чином:

$$\exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_c - E_d}{kT}\right)\exp\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right) = \frac{N_c}{n_0}\exp\left(-\frac{\Delta E_d}{kT}\right). \qquad (1.12)$$

Підставляючи (1.12) в (1.10), отримаємо:

$$\frac{(n_0 + N_a)n_0}{N_d - N_a - n_0} = g_d^{-1}N_c\exp\left(-\frac{\Delta E_d}{kT}\right). \qquad (1.13)$$

Ефективна густина станів у зоні провідності N_C залежить від температури:

$$N_C = 2\left(\frac{2\pi m_n kT}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} = 4.83\cdot10^{15}\left(\frac{m_n}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}}T^{\frac{3}{2}} = A\cdot T^{\frac{3}{2}}. \qquad (1.14)$$

Тут m^* – ефективна маса електрона, m_o – маса вільного електрона.

У випадку слабкої компенсації і при низьких температурах, коли $N_d >> n_o >> N_a$ із (1.14) отримаємо:

$$n_0 = \left(g_d^{-1}N_dN_c\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{\Delta E_d}{2kT}\right). \qquad (1.15)$$

У логарифмічному вигляді вираз (1.15) представиться:

$$2k\ln\left(n_0T^{-\frac{3}{4}}\right) = -\frac{\Delta E_d}{T} - k\ln g_d + \ln\left(\Delta N_d\right). \qquad (1.16)$$

Таким чином, графік залежності $\ln(n_0T^{-3/4})$ від $1/T$ має бути прямою лінією, із нахилу якої можна знайти ΔE_d. Взявши крайні температури T_1 и T_2 лінійного інтервалу, отримаємо:

$$\Delta E_d = -3.968\cdot10^{-4}T_0\frac{\lg\left(\frac{n_2T_2^{-\frac{3}{4}}}{n_1T_1^{-\frac{3}{4}}}\right)}{\frac{T_0}{T_2} - \frac{T_0}{T_1}}, \qquad (1.17)$$

де T_0 – будь-яка температура (для нормування її беруть рівною 1000 К).

Якщо компенсація сильна, то $n_o << N_a$ і $n_o << N_d - N_a$, тоді згідно (1.13):

$$n_0 = \left(g_d^{-1}\frac{N_d - N_a}{N_a}N_c\right)\exp\left(-\frac{\Delta E_d}{kT}\right). \qquad (1.18)$$

Звідки в логарифмічній формі:

$$k\ln\left(n_0T^{-\frac{3}{2}}\right) = -\frac{\Delta E_d}{T} - k\ln g_d - \ln\left(\frac{N_a}{A\left(N_d - N_a\right)}\right). \qquad (1.19)$$

Тобто, потрібно побудувати залежність $\ln\left(n_0T^{-3/2}\right)$ від $(1/T)$ і, якщо ця залежність лінійна, то за нахилом прямої знайти ΔE_d. Взявши граничні температури лінійного інтервалу, аналогічно (1.17) отримаємо:

$$\Delta E_d = -1.984\cdot10^{-4}T_0\frac{\lg\left(\frac{n_2T_2^{-\frac{3}{2}}}{n_1T_1^{-\frac{3}{2}}}\right)}{\frac{T_0}{T_2} - \frac{T_0}{T_1}}. \qquad (1.20)$$

З аналізу експериментальних даних по ефекту Холла, виконаного у роботі [3] для PbTe:In було отримане положення рівня $e_1 = (0{,}07 \pm 0{,}01)\ eB$ при $T = 0$K, зміна його з температурою $\frac{\partial e_1}{\partial T} = -(3\pm1)*10^{-4}\frac{eB}{K}$ і з тиском $\frac{\partial e_1}{\partial P} = 5*10^{-6}\frac{eB}{бар}$.

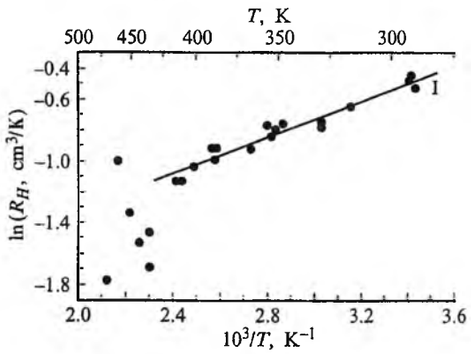


Рис. 2. Температурна залежність коефіцієнта Холла монокристалу SmS [4].

У роботі [4] досліджувалися енергетичні властивості монокристалів SmS при $T = (290 \div 400)\,K$. При нагріванні зразків напівпровідника в зоні провідності авторами спостерігалося зростання деякої критичної концентрації електронів, яка призводила до екранування електричного потенціалу йонів Sm^{2+}, що локалізовані в міжвузлі кристалічної гратки SmS. Ці дефекти кристалічної гратки утворюють донорні рівні у забороненій зоні напівпровідника.

Для знаходження положення цих рівнів у зонній структурі авторами [4] досліджувалась температурна залежність коефіцієнта Холла. За нахилом утвореної прямої (рис. 2) було визначене значення енергії активації рівня $E_d = 0{,}045$ еВ.

1.3. Термо-ЕРС

При наявності градієнта температури ΔT розподіл носіїв за швидкостями має різний вигляд у різних частинах напівпровідника. Внаслідок цього в напівпровіднику при відсутності електричного поля виникає макроскопічний потік носіїв, тобто градієнт температури відіграє роль ефективного теплового поля, в деякому розумінні аналогічного електричному полю. Якщо коло розімкнуте і струм в ньому відсутній, в кожній точці зразка наявне електричне поле, яке визначається з умови рівності теплового і омічного струмів. Завдяки наявності електричного поля в колі виникає термоелектрорушійна сила (термо-ЕРС) чи ефект Зеебека. При цьому носії з великою енергією, як правило, рухаються від більш нагрітих частин зразка до більш холодних, а з малою – в протилежному напрямку, тому повний струм дорівнює нулю.

Коефіцієнт термо-ЕРС дорівнює:

$$\alpha_0 = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta U}{\Delta T}, \qquad (1.21)$$

ΔU – різниця потенціалів.

При достатньо високих концентраціях носіїв струму в напівпровіднику (10^{15}-10^{19} $см^{-3}$) у випадку сильного виродження коефіцієнт термо-ЕРС визначається із співвідношення:

$$\alpha_0 = \frac{2\pi^{\frac{2}{3}} k^2 T m^*}{3^{\frac{5}{3}} e\hbar^2 n^{\frac{2}{3}}}\left(r + \frac{3}{2}\right), \qquad (1.22)$$

де r – параметр розсіювання.

В умовах домінування резонансного розсіювання параметр розсіювання дорівнює:

$$r = \frac{2E_F(E_F - E_t)}{(E_F - E_t)^2 + (\Gamma/2)^2}, \qquad (1.23)$$

тут Γ – ширина домішкової смуги, E_t - енергія йонізації дефектів.

Ця величина змінює знак при $E_F = E_t$, а при $E_F - E_t = -\Gamma/2$ має мінімум, який дорівнює $-2\mu/\Gamma$, що призводить до появи глибокого мінімуму у термо-ЕРС аж до зміни її знаку. Будуючи залежність коефіцієнта термо-ЕРС α від коефіцієнта заповнення k_h носіями заряду домішкового рівня, визначають значення енергії активації цього рівня.

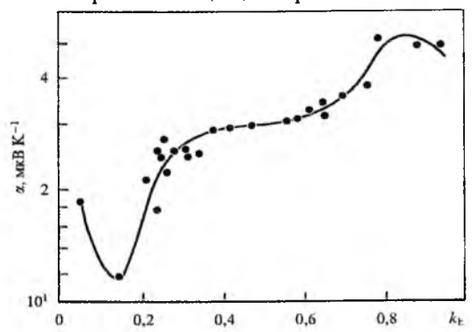


Рис. 3. Термо-ЕРС α при 120 К в PbTe як функція коефіцієнта заповнення дірками k_h смуги Tl [5].

Залежність термо-ЕРС від концентрації акцепторів визначається тим, що коефіцієнт α лінійно залежить від параметра розсіювання r, який відповідно до (1.23) має максимум і мінімум при $E_F - E_t = -\Gamma/2$, що відповідає значенням k_h, рівним 0,75 і 0,25 відповідно. Як видно з рис. 3, експериментальна залежність $\alpha(k_h)$ в PbTe:Tl має максимум і мінімум поблизу цих значень.

II. Релаксаційні методи

За допомогою релаксаційних методів, які за своєю суттю є кінетичними, можна визначити енергетичні параметри локальних центрів. Загальні принципи цих методів такі. Напівпровідникова структура збуджується короткохвильовим електричним чи оптичним імпульсом, який викликає деяку зміну заряду досліджуваних центрів. Після зупинки дії збудження заряд релаксує, поступово повертаючись у початковий стан. Швидкість релаксаційного процесу залежить від температури. Ця залежність і використовується для визначення параметрів локальних центрів.

2.1. Методи релаксаційної і нестандартної спектроскопії глибоких рівнів

Метод релаксаційної спектроскопії глибоких рівнів (РСГР) заснований на аналізі температурної залежності зміни бар'єрної ємності напівпровідникової структури після імпульсної зміни напруги зсуву.

Розглянемо бар'єр Шотткі на напівпровіднику *n*-типу провідності, де поряд з дрібними донорами E_d (з концентрацією N_d) присутні електронні пастки з концентрацією N_T і енергією йонізації щодо дна зони провідності E_T.

При встановленні зворотної напруги у момент часу $t = 0$ електрони з пасток емітують в зону провідності і миттєво видаляються з області просторового заряду (ОПЗ). Тоді можна написати вираз для концентрації електронів на рівні E_T:

$$n_T(t) \approx n_T(0)\exp(-e_n^t), \qquad (2.1)$$

де швидкість емісії e_n^t розраховується за формулою:

$$e_n^t = \langle V_{th} \rangle \sigma_{n\infty} N_C \frac{g_0}{g_1} \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right), \qquad (2.2)$$

в якій $\langle V_{th} \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m^*}}$ – середня теплова швидкість, $\sigma_{n\infty}$ – переріз захоплення електронів при нескінченно високій температурі, g_0/g_1 – відношення факторів виродження глибокого рівня в незаповненому і заповненому станах, N_C – ефективна густина станів у зоні провідності.

Для прямозонних напівпровідників:

$$N_C = 2\left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}, \qquad (2.3)$$

де h – стала Планка.

Наведений вираз для густини станів справедливий для емісії дірок і в непрямозонних напівпровідниках, наприклад Ge і Si. Для емісії електронів густину станів отриману за вищенаведеною формулою треба помножити на 4 (для Ge) або 6 (для Si) в залежності від кількості долин зони провідності.

Після прикладання зворотної напруги V_1 в момент часу t=0 ширина ОПЗ збільшується до значення $W_1+\Delta W(0)$. При t > 0. Захоплені на глибокі рівні електрони будуть термічно емітувати в зону провідності і швидко виноситися електричним полем з області об'ємного заряду, де ймовірність процесів перезахоплення досить мала через невелику тривалість прольоту електронів через цю область. Тому ширина області об'ємного заряду буде релаксувати до свого стаціонарного значення W(0). Високочастотна ємність бар'єру Шотткі визначається за шириною ОПЗ, тому початкова зміна ширини ОПЗ може бути виражена через зміну цієї ємності $\Delta C(0)$. Тоді

$$\frac{\Delta C(0)}{C_1} = -\frac{\Delta W(0)}{W_1}, \qquad (2.4)$$

де C_1 – стаціонарне значення ємності при V_1, C(0) – значення ємності при V_1 в момент t = 0.

Оскільки спад напруги на розглянутому нами бар'єрі Шотткі при t > 0 залишається постійним і рівним V_1, вираз, аналогічний (2.4), справедливий і для $\Delta C(t)$ та $\Delta W(t)$. Зміна ширини ОПЗ визначається зміною густини заряду в ОПЗ ($W \sim N^{1/2}$, де N – концентрація заряджених центрів в ОПЗ). Тому, якщо концентрація глибоких пасток N_T не залежить від координати, вираз для розрахунку повної концентрації глибоких рівнів N_T через концентрацію дрібних донорних домішок N_d запишеться у вигляді:

$$\frac{\Delta C(0)}{C_1} = -\frac{\Delta N}{2N} = -\frac{N_T}{2N_d}. \qquad (2.5)$$

Аналогічно співвідношенню (2.5) зміна ємності з часом підпорядковується співвідношенню

$$\frac{\Delta C(t)}{C_1} = -\frac{n_T(t)}{2N_d}. \qquad (2.6)$$

Звідси випливає, що швидкість емісії електронів з пасток e_n^t визначає тимчасову залежність ємності $\Delta C(t)$, пов'язану зі спустошенням глибокого рівня:

$$\Delta C(t) \approx \Delta C(0)\exp(-e_n^t t), \qquad (2.7)$$

де $\Delta C(0)$ – зміна ємності в початковий момент часу після відновлення зворотнього зміщення. З аналізу часової залежності $\Delta C(t)$ (2.7) можна визначити швидкість емісії e_n^t електронів з глибокого рівня при різних температурах. Однак, при аналізі нестаціонарних процесів зміни ємності потрібно, щоб швидкості емісії, пов'язані з іншими пастками, були малі в тому температурному діапазоні, де вимірюється дана пастка.

У багатьох випадках ця умова не дотримується, і аналіз релаксації ємності стає більш неоднозначним і трудомістким. Тому широке розповсюдження отримав метод нестандартної спектроскопії глибоких рівнів (НСГР) (або Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)), запропонований Ленгом [6], який дозволяє краще розділити процеси емісії з різних глибоких рівнів, що відбуваються в одній і тій же температурній області, дуже наочно і швидко отримувати інформацію про існування пасток у напівпровіднику та легко обробляти дані експерименту для визначення параметрів цих пасток.

У класичному варіанті DLTS аналіз температурної залежності ємності $\Delta C(t)$ (2.7) проводиться за допомогою двостробного інтегратора, що вимірює різницю значень ємності в моменти часу t_1 і t_2:

$$S(T) = \Delta C(t_1) - \Delta C(t_2). \qquad (2.8)$$

Функція S(T) має максимум при певній температурі, яку можна знайти з умови dS/dT = 0. Використовуючи вирази (2.7) і (2.8), знаходимо вираз для швидкості емісії e_n^t в максимумі функції S (T):

$$e_n^t(T_m) = \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1}. \qquad (2.9)$$

Змінюючи значення часів t_1 і t_2, можна для кожної електронної пастки знайти залежність швидкості емісії e_n^t від температури і побудувати залежність $e_n^t(T)/T^2 = f(1/T)$. Ця залежність має експоненціальний характер і за нахилом прямих на підставі виразу (2.2) можна визначити енергію активації домішки E_T (рис.4). Обробка експериментальних даних для отримання спектру DLTS здійснюється за допомогою ЕОМ з використанням двостробного інтегратора або інших корелюючих функцій.

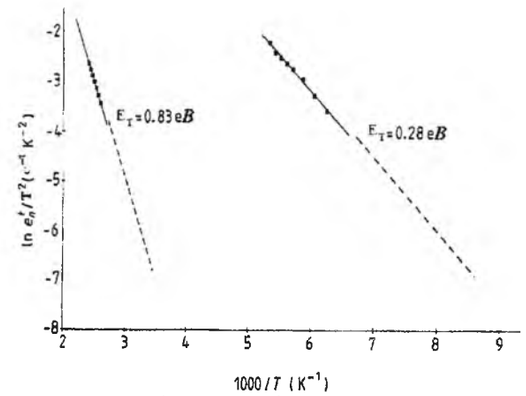


Рис. 4. Енергії активації електронних пасток, знайдені під час вимірювань DLTS-спектрів у n-GaAs (суцільні лінії) [7]. Пунктирні лінії представлені для порівняння із [8] та [9].

У роботі [7] вивчалися діоди Шотткі, виготовлені на основі Al і n-GaAs. У процесі дослідження були виявлені електронні пастки з енергіями активації 0,83 еВ і 0,28 еВ. Ці дослідження підтверджуються у роботах [8] та [9], де показано, що розглядувані дефекти належать до антиструктурних (рис. 4).

2.2. Термостимульовані методи

До групи релаксаційних методик потрібно віднести методи визначення параметрів локальних центрів, які використовують так звані термостимульовані ефекти (термостимульовану провідність (ТСП), термостимульовані струми (ТСС), термостимульовану люмінесценцію (ТСЛ)). Для напівпровідників найчастіше використовується методика ТСП [10]. Відмітимо кілька її особливостей.

Принцип методики ґрунтується на низькотемпературному збудженні електронної структури напівпровідника, яке створює нерівноважне заповнення локальних центрів з наступним рівномірним нагрівом напівпровідника, в ході якого відбувається термойонізація нерівноважних носіїв заряду на локальних центрах. При цьому в залежності провідності від часу будуть спостерігатися піки, кожен з яких відповідає одному з локальних центрів. Положення піку на температурній шкалі визначається глибиною рівня локального центру. Таким чином, маючи набір кривих ТСП, отриманих при різній тривалості збудження, можна визначити енергетичне положення рівня.

При наявності центрів різних типів з близько розміщеними один до одного рівнями піки, які їм відповідають можуть зливатися. Це відбувається тоді, коли відстань між рівнями менша $2kT_M$, де T_M – температура, яка відповідає максимуму кривих ТСП. Щоб у цьому широкому максимумі розрізнити елементарні складові, потрібно вплинути на нерівноважне заповнення близьких рівнів (тобто змінити співвідношення їх заповнення) і порівняти отримані при цьому криві ТСП. Змінити вказане співвідношення можна за допомогою підсвітки, яка селективно поглинається. А також, шляхом неповного вивільнення локальних центрів за рахунок термойонізації, з наступним швидким охолодженням і повторним нагрівом (так звана «розчистка» рівнів).

У роботі [10] представлено положення енергетичних рівнів, визначені за вимірюванням термостимульованої провідності методом повторного нагріву. Величина термостимульованої провідності сильно залежить від індивідуальних властивостей кожного з досліджуваних зразків, тому в різних зразках проявляються різні рівні.

Рис. 5. Криві термостимульованої провідності низькоомного кристалу CdP_2, виміряні методом повторного нагріву [10].

Найбільш типові криві для кристалів CdP_2 представлені на рис. 5. За ними можна визначити три акцепторні рівні з наступними енергіями йонізації: $E_T = 0,1 \pm 0,03$ еВ; $E_T = 0,18 \pm 0,03$ еВ; $E_T = 0,28 \pm 0,03$ еВ [10].

Із перерахованих термостимульованих методів найчастіше використовується РСГР завдяки їх високій чутливості та можливості отримувати точну інформацію на досить малих об'ємах матеріалу. Однак для цього методу потрібні зразки з спеціально виготовленими контактами і досить складна вимірювальна апаратура. Методи ТСП, ТСЛ значно простіші і застосовуються у випадках, коли не можна використати метод РСГР.

III. Оптичні методи

Оптичні властивості речовин представляють значний інтерес як з практичної, так і з теоретичної сторони. Зокрема, вивчення оптичного поглинання, фотопровідності і фотолюмінесценції дозволяє отримати інформацію відносно структури енергетичних зон напівпровідника.

3.1. Оптичне поглинання

Поглинання випромінювання в напівпровідниках може бути пов'язане із зміною коливальної енергії атомів гратки, а також із зміною енергетичного стану вільних чи зв'язаних з атомами електронів. В зв'язку з цим розрізняють кілька видів поглинання в напівпровідниках: вільне чи фундаментальне поглинання вільними носіями заряду, домішкове поглинання і граткове поглинання.

Значний практичний інтерес становить домішкове поглинання, оскільки останнє дозволяє визначити енергетичні параметри локальних центрів у напівпровідниках.

Домішковим є оптичне поглинання, яке обумовлене йонізацією чи збудженням домішкових центрів у кристалі. Мілкі воднеподібні домішки можуть знаходитися в кристалі у нейтральному або йонізованому стані. У першому випадку в спектрі поглинання проявляються переходи локалізованого на центрі носія заряду із основного стану в збуджений або в найближчу дозволену зону; відповідні воднеподібні серії і їх смуги поглинання розміщені в інфрачервоній області спектру, далеко від межі власного поглинання.

В другому випадку, в спектрі поглинання проявляються переходи носіїв заряду із віддаленої зони дозволених енергій в основний стан домішки:

$$\alpha = AN_i\sqrt{(h\nu - \Delta E_0 - E_i)}, \qquad (3.1)$$

де A – константа; відповідна область поглинання лежить поблизу $h\nu = \Delta E_0$.

Для глибоких домішкових рівнів немає єдиного аналітичного виразу, який би описував параметри смуг поглинання в різних матеріалах. Як правило, спектр поглинання, який відповідає переходу носія з таких рівнів в дозволену зону, має вигляд смуги, ширина якої тим більша, чим менша ефективна маса в відповідній зоні.

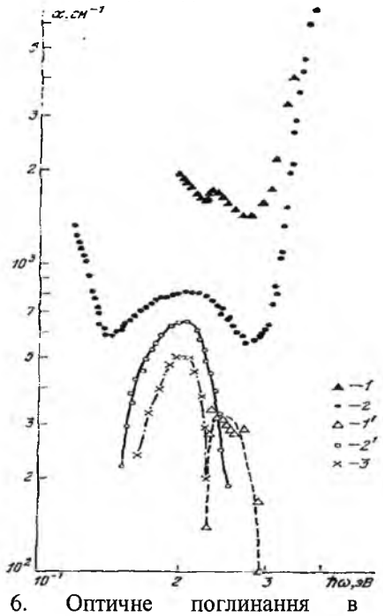


Рис. 6. Оптичне поглинання в PbSe:Tl. $N_{Tl} = 0,5$ ат.%; 1 – PbSe, T = 358 K, 1' – $\alpha_{дод}$; 2 – $PbSe_{0,7}S_{0,3}$, T = 300 K, 2' – $\alpha_{дод}$; 3 – $\alpha_{дод}$ для PbS, T = 300 K [11].

Оптичне поглинання детально вивчалось Вейсом і ін. [11] при дослідженні домішкових станів у халькогенідах свинцю. Було виявлено, що в спектрах поглинання PbSe:Tl явно спостерігаються смуги додаткового поглинання, які виникають внаслідок оптичних переходів електронів з домішкової смуги в вершину валентної зони (рис. 6). Розміщення цих смуг в спектрі при 300 К змінюється від $0,20 \pm 0,02$ еВ для PbS до $0,26 \pm 0,01$ еВ для PbSe.

3.2. Температурна залежність фотопровідності

Одним з найбільш інформативних методів дослідження фізичних властивостей високоомних напівпровідників являється дослідження температурної залежності фотопровідності.

Явище фотопровідності ґрунтується на збільшенні електропровідності напівпровідника під дією світла. В основі явища лежить внутрішній фотоефект: електрон поглинає фотон і переходить на більш високий енергетичний рівень. У випадку домішкової фотопровідності електрон закидається з донорного рівня в зону провідності або з валентної зони на вільний акцепторний рівень.

Для знаходження значень енергій домішкових рівнів вивчають спектральні характеристики, тобто залежність фотоструму від довжини хвилі при постійній інтенсивності падаючого випромінювання:

$$I_\Phi = f(\lambda)_{E=const}. \qquad (3.2)$$

Фотострум у власному напівпровіднику появляється, починаючи з довжини хвилі λ_0, яка дорівнює:

$$\frac{hc}{\lambda_0} = \Delta E_0, \qquad (3.3)$$

λ_0 – границя власного поглинання.

Енергію активації домішки можна знайти, оцінивши межу домішкового поглинання λ_1.

$$\frac{hc}{\lambda_1} = E_T. \qquad (3.3')$$

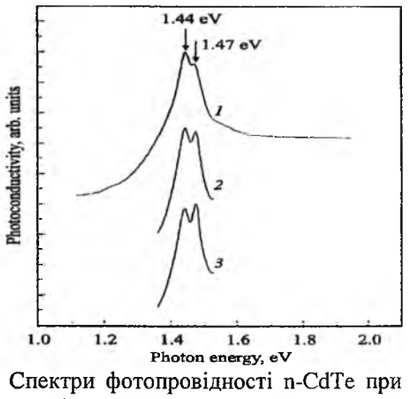


Рис. 7. Спектри фотопровідності n-CdTe при різній інтенсивності випромінювання: 2, 3 – інтенсивність збільшена в 1,5 і 2,2 рази відповідно, порівняно з інтенсивністю в 1 [12].

У роботі [12] досліджувались спектри фотопровідності високоомних полікристалів n-CdTe. На рис. 7 представлений типовий для даних матеріалів спектр фотопровідності (крива 1). На цій кривій спостерігається чітко виражений максимум при збудженні фотонами з енергією 1,44 еВ і менш чіткий максимум з енергією фотонів ~ 1,47 еВ.

Отримані результати автори інтерпретували наступним чином. Пік з енергією фотонів 1,44 еВ обумовлений переходами електронів з валентної зони на рівень $E_c - 0,03$ еВ. Сигнал фотопровідності в цьому випадку визначається нерівноважними дірками. Пік, що відповідає енергії фотонів 1,47 еВ обумовлений переходами електронів з валентної зони в зону провідності, і сигнал фотопровідності визначається як нерівноважними дірками, так і нерівноважними електронами. Також, на рис.7 представлено спектри фотопровідності того ж зразка, виміряні при більших інтенсивностях випромінювання.

3.3. Фотолюмінесценція

У процесах, що викликають люмінесценцію в напівпровідниках, активну роль відіграють домішкові центри, введені в кристал. Енергетичні параметри цих центрів визначаються зі спектрів люмінесценції. Спектральний склад світлового випромінювання, в основному, представляють у вигляді залежності яскравості люмінесценції L від довжини хвилі λ. Розглянемо характер цієї залежності детальніше.

При стаціонарній концентрації надлишкових носіїв Δn (для електронів) швидкість їх генерації G повинна дорівнювати швидкості рекомбінації, яку можна представити у вигляді $R = \frac{\Delta n}{\tau_n}$, де τ_n – час життя нерівноважних електронів.

Таким чином, можна записати

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - R. \qquad (3.4)$$

Число безвипромінювальних переходів зазвичай сильно зростає з підвищенням температури:

$$R_б = A_1 \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right), \qquad (3.5)$$

де $R_б$ – швидкість безвипромінювальних переходів; A_1 – коефіцієнт, що не залежить від температури.

Оскільки ймовірність випромінювальних переходів при зміні температури вважається незмінною, то квантовий вихід процесу випромінювання η, який визначається, як відношення числа поглинутих фотонів до числа створених за цей же час, в результаті збудження носіїв заряду або електронно-діркових пар, записується у вигляді:

$$\eta = \frac{R_1}{G} = \frac{1}{1 + C\exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right)}. \qquad (3.6)$$

де $G = R = R_1 + R_б$, $C = \frac{A_1}{R_1}$ – константа.

При зовнішньому і внутрішньому гасінні температурна залежність яскравості фотолюмінесценції добре описується формулою

$$L(T) = L_0\left[1 + C\exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right)\right], \qquad (3.7)$$

яка відповідає залежності η(T), де L_0 – яскравість при T = 0 K.

При внутрішньому гасінні величина E_T має зміст енергетичної відстані від мінімуму енергії збудженого стану центру свічення до енергії, при якій електрон із збудженого стану може перейти в основний без випромінювання фотона. При зовнішньому гасінні E_T являє собою енергетичну відстань від рівня центру свічення до зони, взаємодія з якою призводить до гасіння.

При дослідженні спектрів фотолюмінесценції PbSe [13] було виявлено випромінювальні переходи, які трактуються, як переходи на локальні рівні в забороненій зоні. Показано, що при високих температурах роль таких переходів по відношенню до міжзонних досить істотна. Для деяких зразків число виявлених додаткових переходів досягало трьох. Їм відповідали зломи на спектрах фотолюмінесценції, положення яких при кімнатній температурі відповідали енергіям 225, 250 і 265 меВ відповідно.

Висновки про енергетичне положення рівнів, що належать акцепторним центрам у CdTe, зробили автори роботи [10], досліджуючи фотолюмінесценцію нелегованих (крива 1), легованих високоомних (крива 2) та легованих низькоомних (крива 3) кристалів (рис. 8). Для легованих зразків спостерігається люмінесценція в області 1,55 еВ.

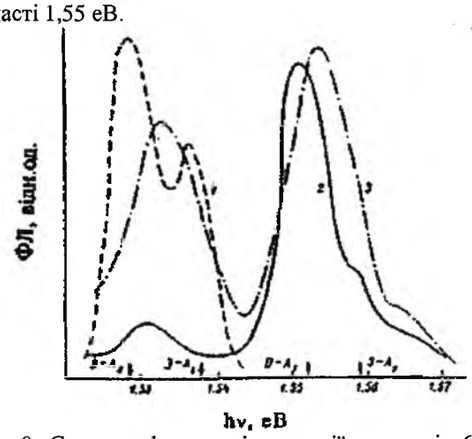


Рис. 8. Спектри фотолюмінесценції кристалів CdTe при 4,2 К: 1 – нелегований зразок, n = 10^{15} см$^{-3}$; 2, 3 – зразки, леговані хлором (2 – p = 10^{8} см$^{-3}$, 3 – p = 10^{13} см$^{-3}$) [10].

Характер зміни положень максимумів кривих 2 і 3 із збільшенням температури відповідає переходам всередині донорно-акцепторної пари, а при T = 25 ÷ 30 K домінує смуга, що відповідає переходам зона — акцептор (E~1,56 еВ). Енергетичне положення цього акцепторного рівня E_v + 0,047 еВ узгоджується з даними, отриманими в результаті аналізу спектрів поглинання та фотопровідності. У спектрах спеціально нелегованих та легованих хлором кристалів спостерігається смуга люмінесценції з максимумом 1,53 еВ, яку автори пов'язують з рівнем E_v + 0,069 ев, що належить першому зарядовому стану вакансій кадмію.

Висновки

1. Представлено аналіз експериментальних методів визначення локалізованих станів електронів у напівпровідниках.
2. Показано, що значення енергій активації мілких рівнів зручно визначати з використанням кінетичних методів: температурної залежності електропровідності, температурної залежності коефіцієнта Холла та термо-ЕРС.
3. Визначено основні аспекти застосування релаксаційної та нестандартної спектроскопії і термостимульованих методів для визначення локалізованих станів глибоких рівнів.
4. Проаналізовано оптичні властивості напівпровідникових кристалів: поглинання, фотопровідність і фотолюмінесценцію, які дозволяють визначити параметри енергетичних рівнів дефектів.
5. Представлено деякі результати для напівпровідникових кристалів, які були знайдені з використанням описаних методів.

Робота виконується в рамках наукових проектів МОН України (державні реєстраційні номера 0107U006768).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Возняк О.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла, доцент;
Паращук Т.О. – магістрант;
Чобанюк В.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла, доцент, проректор;
Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, завідувач лабораторіями.

[1] Фреїк Д.М., Локалізовані стани у напівпровідниках: Теоретичні аспекти розрахунку / Д.М. Фреїк, О.М. Возняк, В.М. Чобанюк // ФХТТ – 2010. - Т. 11, № 4. – С. 797-803.
[2] Косяченко Л.А., Особенности механизма электропроводности полуизолирующих монокристаллов CdTe / Л.А. Косяченко, О.Л. Маслянчук, С.В.Мельничук, В.М. Склярчук, О.В. Склярчук, Т. Аоки //ФТП – 2010. –Т.44, №6. – С. 729-734.
[3] Кайданов В.И., Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Кайданов, Ю.И. Равич, // УФН –1985. –.Т.145, №1. – С. 51-83.
[4] Каминский В.В., Механизм возникновения электродвижущей силы при нагревании монокристаллов SmS / В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, М.В. Романова, С.М. Соловьев // ФТТ – 2001. – Т.43, № 6. – С.997-999.
[5] Немов С.А., Равич Ю.И. Примесь таллия в халькогенидах свинца. Методы исследование и особенности / С.А. Немов, Ю.И. Равич // УФН. 1998. Т. 168. № 8. С. 818–842.
[6] Lang D., Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors / D. Lang // J.Appl.Phys. 45, 3023 (1974).
[7] Henini M. A microcomputer-based deep level transient spectroscopy (DLTS) system / M. Henini, B. Tuck, S.E. Paull / J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 18, 1985. – P.927-929.
[8] Martin G.M., Electron trays in bulk and epitaxial GaAs crystal / G.M. Martin, A. Mitonnean, A. Mircea // Electron. Lett. 13.191, 1977.
[9] Sacai K., Deep levels in gallium arsenide by capacitance methods / K. Sakai, T. Ikoma // Appl. Phys. 5.165, 1974.
[10] Сакалас А.. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях / А. Сакалас, З. Янушкявичюс. – Вильнюс: Мокслас, 1988. –153 с.
[11] Вейс А.Н., Кайданов В. И., Немов С. А // ФТП, 1978, т. 12. С. 1599.
[12] Клевков Ю.В., Электрофизические свойства нелегированных высокоомних кристаллов n-CdTe / Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, А.Ф. Плотников // ФТП – 2007. – Т.41, №6. – С. 670-674.
[13] Золотов С.И. // ФТП,— 1985.— 19, вып. 10.— С. 1822—1825.
[14] Кайданов В.И.. Самокомпенсация электрически активних примесей собственными дефектами в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич // ФТП, – 1994. – Т. 28. № 3. – С. 369-393.

[15] Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. –М.: Наука, 1977. – 678 с.
[16] Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках / Б.М. Аскеров. – М.: Наука, 1985. –320 с.
[17] Заячук Д.М., Власні дефекти та електронні процеси в A^4B^6 / Д.М. Заячук, В.44, А. Шендеровський, // УФЖ –1991. –.Т.36, №11. – С. 1692-1713.
[18] Харрисон У.. Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи / У. Харрисон. –М.: Мир, 1983. – 332 с.
[19] А.И.Андреев и др., Модульная многофункциональная оптоволоконная спектрометрическая система. – М, 2008.
[20] Наберухин. Ю.И., Лекции по молекулярной спектроскопии, Новосибирск: Изд-во НГУ, 1978.

D.M. Freik, O.M. Voznyak, T.O. Parashchuk, V.M. Chobanyuk, I.V. Gorichok

Electrons Lokalized States in Semiconductors. I. Experimental methods of research

(Review)

Physical-Chemical Institute,
Precarpathion National University named after V. Stefanyk,
Shevchenko Str.,57, Ivano-Frankivsk, Ukraine

There are analysis of experimental methods for determination of shallow and deep centers in semiconductor crystals. Particular attention is paid to the kinetic, relaxation and optical methods to determine ionization energies of defects. Underlined the marked features of experimental methods and obtained on the basis of the results.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 455-459

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 455-459

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

П.І. Лобода, Ю.П. Стовбун, І.В. Сагайдак, В.В. Болбут

Очищення металургійного кремнію зонним переплавом з розчинником домішок

НТУУ «КПІ», пр-т Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна, e-mail: stovbun@i.ua

З метою отримання кремнію «сонячної» чистоти, досліджено, в умовах безтигельної зонної плавки, процес очищення порошку металургійного кремнію з додаванням Al, визначено характер перекристалізації та ступінь очистки. Виявлено, що під час плавки утворюється легкоплавкий розплав, з високою концентрацією домішок, який просочує пористу заготовку кремнію, та під дією капілярних сил видаляється перед фронтом плавлення кремнію. Показано, що за один прохід зони розплаву, дозволяє збільшити чистоту кремнію з 98,6 % до 99,9 %.

Ключові слова: очистка, «сонячний» кремній, зонна плавка, порошкова металургія.

Стаття поступила до редакції 09.12.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Як правило, переважна частина домішок в кремнії, розташована по границях зерен [1]. Тому представляє інтерес вивчення можливості застосування, для очищення кремнію, зонної плавки порошкових матеріалів з розчинником домішок. Метою представленої роботи є визначення ефективності застосування зонної плавки порошкових матеріалів з розчинником домішок для очистки металургійного кремнію шляхом встановлення характеру розподілу домішок та ступеню очистки.

Найпоширенішим методом очистки кремнію є ректифікація летючих сіланів. Метод дозволяє отримати кремній найвищої якості, але водночас є дорогим та екологічно шкідливим процесом. У всьому світі проводяться дослідження для отримання «сонячного» кремнію альтернативними способами: шлакування розплаву кремнію [2, 3]; вилуговування домішок розчинами кислот [4, 5]; кристалізаційні методи [6-9]. Всі вони дозволяють отримати кремній певного ступеня чистоти, але також не позбавлені різного роду недоліків, що обмежує їх використання у промислових масштабах. Так, шлакування у поєднанні з продуванням розплаву вологим воднем дозволяє ефективно видалити такі домішки: Ca, B, P, Mg, Al, Ti. Необхідність застосування наступної доочистки для решти домішок є головним недоліком цього методу. Вилуговування домішок розчинами кислот дозволяє видалити всі домішки, що мають малий коефіцієнт сегрегації і під час кристалізації накопичуються в міжзереному просторі полікристалу. Відповідно, технологія мало ефективна для бору і фосфору, тому її застосовують для попереднього очищення кремнію. Кристалізаційні методи застосовують на кінцевій стадії очищення або у поєднанні з іншими методами очистки.

Метод зонної плавки, розроблений Пфаном у 60-х рр. XX ст. для отримання високочистого кремнію та германію, полягає у проходженні тонкої розплавленої зони через об'єм матеріалу [10]. Домішки відокремлюються за рахунок сегрегації і накопичуються в розплаві під час плавки. Головною ідеєю запропонованого способу є використання дисперсного стану вихідного матеріалу та градієнту температури, що виникає в пресовці в умовах зонної плавки. Цей спосіб був розроблений для вирощування монокристалів боридів рідкоземельних металів [11], в якій показано, що в умовах зонної плавки, пористий каркас боридної сполуки, просочується більш легкоплавким розплавом бору, через який відбувається перекристалізація вихідного матеріалу, і таким чином досягається двоступенева очистка. Первинне очищення відбувається на рівні окремих частинок порошку, а вторинне - на фронті росту кристалу. Розплав бору виступає в ролі розчинника домішок, який, накопичуючи в собі домішки під час перекристалізації порошку, рухається по пористому каркасу пресовки, не потрапляючи в розплав перед фронтом кристалізації кристалу (рис. 1).

Оскільки всі домішки, понижують температуру плавлення кремнію, то за умови змочування, розплав кремнію з домішками (далі - розплав розчинник), може виступати в ролі розчинника домішок. І зменшувати концентрацію домішок перед фронтом кристалізації очищеного кремнію.

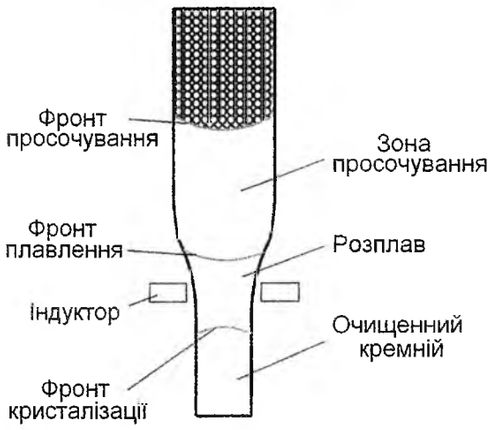


Рис. 1. Схема просочування розплавом пористої заготовки кремнію.

I. Методика і матеріали дослідження

В якості вихідного матеріалу використовувався кремній кристалічний марки КР00 ГОСТ 2169-69, який подрібнювали на щоковому подрібнювачі, розмелювали в кульовому млині зі стальним розмельними тілами, відбиралася фракція менше 50 мкм. Замішували шихту з додаванням пластифікатору – 2,5 % розчину полівінілового спирту. Добавка алюмінію розміщувався в об'ємі пресовки, зі сторони що прилягає до затравки, на відстані 3-5 мм від краю пресовки, в кількості 1 % мас. Пресуванням в жорсткій стальній пресформі отримували циліндричні стержні діаметром 10 мм і довжиною 144 мм, з пористістю 42%. Стержні сушили у вакуумній печі при температурі 120°С, для видалення вологи та полімеризації полівінілового спирту.

Переплав, методом безтигельної зонної плавки, проводили в індукційній, високочастотній установці «Кристалл 106» за допомогою одновиткового індуктора, на частоті 1,78 МГц. Під час плавки вакуум у камері досягав величини 10^{-2} Па, швидкість руху індуктора складала 1 мм/хв. Для стартового розігрівання стержня пресовки використовувалася полікристалічна затравка з металургійного кремнію, на краю якої формувалася капля розплаву, в яку занурювалася пресовка. Формувалася зона розплаву висотою 8 мм яка пересувалася вздовж пресовки з постійною швидкістю, та вважалась рівною швидкості переміщення індуктора.

Після однопрохідного переплаву, отримані стержні розрізалися в площині поздовжнього перерізу, готувалися шліфи для мікроскопічного та хімічного аналізу. Хімічний аналіз вихідного порошку (табл. 1) та очищеного кремнію (табл. 2) проводився за допомогою рентгено-флюоресцентного аналізу на приладі Expert 3L. При цьому аналізувалася поверхня круглої форми, діаметром 6 мм. Вивчення закономірностей формування мікроструктури пресовки, видалення домішок і розчинника домішок, проводився на РЭМ - 106И.

II. Результати дослідження та їх обговорення

Під час зонної плавки з додаванням 1 % мас. Al, утворилася зона просочування висотою 10 мм з

Таблиця 1

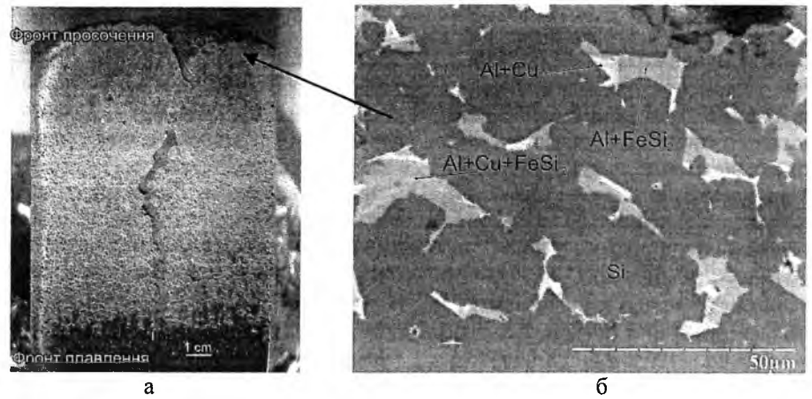
Хімічний склад вихідного порошку, % мас.

Елемент	Si	S	Cl	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Zr
Вміст	98,64	0,04	0,53	0,13	0,57	0,01	0,04	0,02	0,02

Таблиця 2

Хімічний склад переплавленого зразка металургійного кремнію з додаванням 1 % мас. алюмінію, % мас.

Елемент	На початку зразка	На відстані 50 мм від початку зразка	На фронті плавлення	На фронті просочування
Si	99,979	99,85	99,888	91,935
Al	0	0	0	3,785
Ca	0	0,088	0,08	0,27
Ti	0	0,02	0	0,534
V	0	0	0	0,076
Cr	0	0	0	0,052
Mn	0	0	0	0,026
Fe	0,013	0,033	0,023	2,741
Ni	0,005	0,006	0,004	0,089
Cu	0,001	0,001	0,003	0,367
Zr	0,002	0,002	0,002	0,115
Mo	0	0	0	0,01

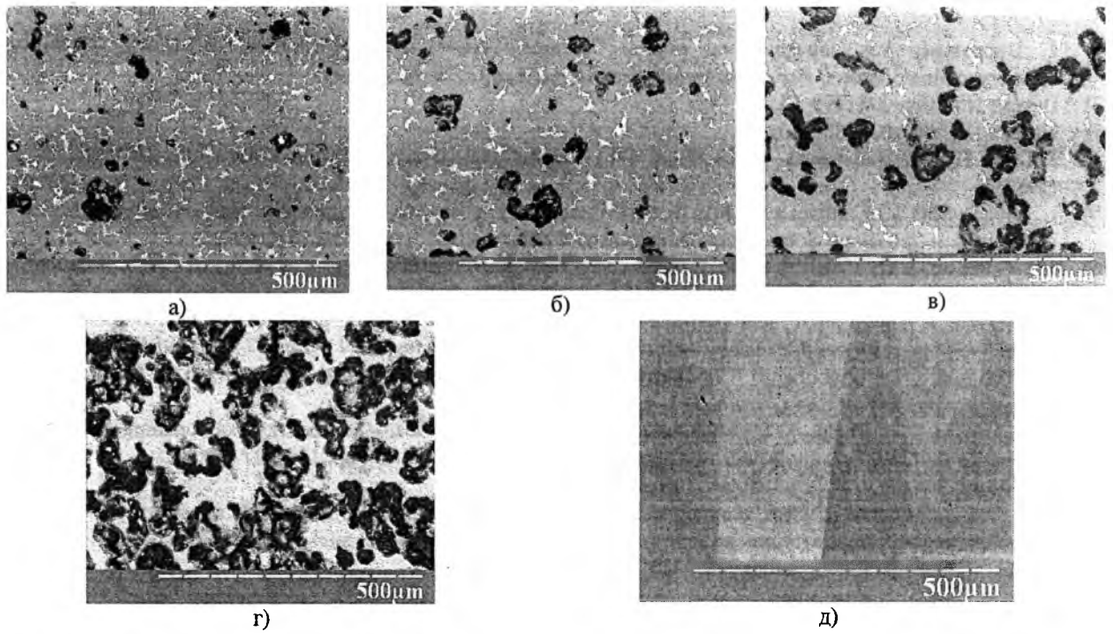


а б

Рис. 2. Макроструктура (а) та мікроструктура (б) пресовки із порошку металургійного кремнію з добавкою 1 % мас. Al, перед фронтом плавлення.

поступовим збільшенням до 11 мм, після переплавлення 100 мм вихідної заготовки (рис. 2,а). Мікроструктура фронту просочування (рис. 3,а), представляє собою каркас із частинок пустоти між якими заповнені фазою світлого кольору, незаповненими залишилися менше 10 % пор. В просторі між частинками кремнію, за даними мікрорентгеноспектрального аналізу, світла фаза (рис. 2,б) переважно містить Al та домішки Fe, Ni, Cu, Ti, які виявляються в вихідному порошку кремнію (табл. 1). Оскільки, концентрація домішок, на фронті просочення найбільша (табл. 2), це свідчить про перерозподіл домішок між частинками порошку і розплавом та накопичення в розплаві розчиннику домішок, що рухаються разом з ним, по пористому каркасу пресовки.

На відстані 3 мм від фронту просочування виявлено зміну морфології частинок кремнію: вони збільшуються в розмірі, набувають огранки (рис. 3,б). Вірогідно, внаслідок концентраційного переохолодження, відбувається перекристалізація кремнію через розплав розчинника. На відстані 6 мм від фронту просочування (рис. 3,в), температура збільшується, процеси перекристалізації кремнію пришвидшуються: частинки перекристалізовуються в напряму градієнту температури, утворюють направлені канали для капілярного транспортування розплаву. На відстані 9 мм від фронту просочування (рис. 3,г) спостерігається зростання пористості, причому в порах і між зернами Si майже відсутні залишки розплаву, відповідно, кількість домішок суттєво менша. Вірогідно, об'єму розплаву-розчинника не достатньо щоб заповнити всі пори, і кремній спікається в твердій фазі, відбувається



а) б) в)

г) д)

Рис. 3. Мікроструктура пресовки із порошку металургійного кремнію з додаванням 1 % мас. алюмінію. На фронті просочування (а); на відстані 3 мм (б); 6 мм (в); 9 мм (г) від фронту просочування; очищений кремній (д).

коалесценції пор, при збереженні загальної пористості. Поблизу фронту плавлення, при $T=(0,95\text{-}0,98)T_{пл}$ пори зменшуються в розмірах, набувають сферичної форми, що може свідчить про ущільнення за механізмом в'язкого плину. Оскільки під час плавлення кипіння розплаву не спостерігається, а в закристалізованому із розплаву кристалі кремнію пори практично відсутні (рис. 3,д), то можна стверджувати, що пресовка на фронті плавлення ущільнюється до безпористого стану.

Оскільки всі домішки, відповідно до будови діаграм стану, знижують температуру плавлення Si, то виконується одна з основних вимог під час очистки методом зонної плавки порошкових матеріалів [11]: наявність розплаву з температурою плавлення меншою чим температура плавлення матеріалу пресовки. Розплав кремній з домішками, пересуваються по порах пресовки із порошку металургійного кремнію, активуючи процеси перекристалізації зерен вихідного кремнію та ущільнення, шляхом спікання в полі температурного градієнту, перед фронтом плавлення. В результаті, процес очищення відбувається у два етапи. Первинне реалізується внаслідок перекристалізації частинок порошку через розплав розчинника та рухом останнього по порах вихідної заготовки. Вторинне – на фронті перекристалізації кристалу. Таким чином, використання пористої заготовки дозволяє проводити двократну очистку вихідного матеріалу за один прохід зони розплаву.

Висновки

Досліджено процес формування структури пресовки порошку металургійного кремнію з добавкою алюмінію під час зонної плавки. Встановлено, що під час плавлення пресовок формується розплав на основі кремнію, з високою концентрацією домішок, який має меншу температуру плавлення чим кремній і під дією капілярних сил просочує пористу заготовку, що дозволяє проводити первинне очищення Si на рівні окремо взятих частинок. Добавка алюмінію дозволила збільшити об'єм та понизити температуру плавлення розплаву розчинника до 580°C. Завдяки цьому інтенсифікуються процеси первинного очищення від домішок шляхом збільшення площі контакту розплав – частинки порошку, зменшується концентрація домішок в розплаві розчиннику домішок, та збільшується рушійна сила капілярного транспорту розплаву.

Показано, що застосування зонної плавки пресовок із порошку кремнію дозволяє за один прохід індуктора реалізувати двократну очистку і, як результат, підвищити чистоту кремнію з 98,6 %мас. до 99,9 % мас. Глибина та ступінь очищення залежить від кінетичних параметрів процесів теплопередачі, спікання, росту зерна, капілярного транспорту розплаву розчинника, що потребує подальших системних досліджень.

Лобода П.І. – д.т.н., професор, декан ІФФ НТУУ «КПІ»;
Стовбун Ю.П. – аспірант ІФФ НТУУ «КПІ»;
Сагайдак І.В. – студент ІФФ НТУУ «КПІ»;
Болбут В.В. – студент ІФФ НТУУ «КПІ».

[1] T. Buonassisi, A.A. Istratov, and others. Chemical Natures and Distributions of Metal Impurities in Multicrystalline Silicon // *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **14**, pp. 513–531 (2006)
[2] Патент US 2008/0031799 A1
[3] Патент US 2007/0245854 A1
[4] J. Dietl. Hydrometallurgical Purification Of Metallurgical- Grade Silicon// Solar Cells, 10, pp. 145 – 154 (1983).
[5] L. Shuang-Shii, R. Kammel and M.J. Kheiri. Preliminary study of hydrometallurgical refining of MG-silicon with attrition grinding// Solar Energy Materials and Solar Cells, 26, pp. 269-276 (1992).
[6] J.L. Gumaste, B.C. Moharty, R.K. Galgali and others. Solvent Refining of Metallurgical Grade Silicon// *Solar Energy Materials*, **16,** pp. 297-307 (1987).
[7] D. Morvan, J. Amouroux. Preparation of Photovoltaic Silicon by Purification of Metallurgical Grade Silicon with a Reactive Plasma Process// *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **4** (1), pp. 397-418 (1981).
[8] L. Woosoon, Y. Wooyoung, P. Choonghwan. Purification of metallurgical-grade silicon in fractional melting process// *Journal of Crystal Growth,* **312**, pp. 146-148 (2009).
[9] V.A. Osokin, P.A. Shpak, V.V. Ishchenko and others. Electron-Beam Technology For Refining Polycrystalline Silicon To Be Used In Solar Power Applications// *Metallurgist*, **52** (1–2), pp. 121-127 (2008).
[10] В. Пфанн. *Зонная плавка.* МИР, М. 366 с. (1970)
[11] П.І. Лобода. Фізико-хімічні основи створення нових боридних матеріалів для електронної техніки і розробка керамічних катодних вузлів з підвищеною ефективністю: дис... д-ра техн. наук: 05.16.06/ НАН України; ІПМ ім. І.М.Францевича. - К. (2004).

P.I. Loboda, Yu.P. Stovbun, I.V. Sahajdak, V.V. Bolbut

Purification of Metallurgical Silicon Band Remelting to Solvent Impurities

NTUU «KPI», av. Victory, 37, Kyiv, 03056, Ukraine, e-mail: stovbun@i.ua, phone: +(044) 4549904

In order to obtain silicon of "solar" purity, recrystallization of powder of metallurgical silicon with the addition of Al in floating-zone melting was researched. It was determined that during the melting the fusible melt is formed, with a high concentration of impurities, which infiltrate porous silicon blank, and under capillary forces it is removed before the front of melting of silicon. It was shown that the application of zone melting allows to increase the purity of silicon from 98,6 % to 99,9 %.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 460-464

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 460-464

УДК 620.197

ISSN 1729-4428

О.Д. Соколов, О.В. Маннапова

Фізико-хімічні властивості поверхні чавуну, модифікованої кислим оксидуванням

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039, тел. (048) 712-41-26, Україна

Досліджено фізико-хімічні властивості поверхні сірого чавуну на прикладі конкретної машинобудівної деталі - поршневого кільця двигуна внутрішнього згоряння. Розглянуто результати досліджень по підвищенню корозійної стійкості у міжопераційний період і стійкості проти фретинг-корозії чавунної поверхні поршневих кілець дизельних двигунів при роботі із чавунною або силуміновою поверхнею поршня. Підвищення цих характеристик поверхні чавуну зафіксовано після її оксидування у хромовій кислоті, яке формує рівномірний шар визначеного складу і, на відміну від інших засобів оксидування чавуну, не призводить до недопустимого приростання розмірів кільця. Дієвість запропонованої технології кислого оксидування перевірена результатами стендових випробувань двигуна, які показали, що оксидування може цілком замінити дорогий процес лудіння поршневих кілець.

Ключові слова: сірий чавун, кисле оксидування, корозійна стійкість, фретинг-корозія.

Стаття поступила до редакції 23.07.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Аналіз останніх досліджень надійності і довговічності чавунних поршневих кілець як частини загальної трибологічної системи двигунів внутрішнього згорання показує, що ці показники залежать не тільки від зносостійкості їх зовнішньої циліндричної поверхні, що контактує із гільзою циліндру, але й від трибологічних властивостей решти поверхонь (особливо тих, що контактують із поршнем) в середовищах, супутніх процесам виготовлення і експлуатації кілець.[1-3]. У науковій літературі останній час під трибологічними проявами розуміють корозію, повзучість, утому, знос і викришування поверхні [1]. На поршневих кільцях потужних двигунів для поліпшення трибологічних характеристик застосовують хромові покриття на робочій поверхні, а на інших поверхнях часто застосовують допоміжні покриття, найчастіше лудіння, але висока ціна і дефіцитність олова вимагають його заміни.

Маючи високу пружність, яка обумовлює його застосування для поршневих кілець, сірий чавун має низьку корозійну стійкість, що викликає необхідність консервації і упаковки кілець відразу після виготовлення. У виробництві це спричиняє незручності, оскільки рішення про постачання кілець на комплектацію двигунів або на запасні частини, де вимоги до консервації і упаковки істотно відрізняються, приймається наприкінці певного терміну, що вимагає застосовувати тимчасову консервацію з наступною мийкою.

Цю актуальну проблему можна було б усунути оксидуванням поверхні чавуну [4-7], проте, проведене нами [8] випробування у виробництві відомих способів оксидування (хімічного, електрохімічного і у середовищі перегрітої водяної пари) не привело до позитивних результатів із-за нерівномірного збільшення розмірів поршневих кілець, яке виводить кільця за доволі суворий допуск (0,01 мм на сторону) при недопущенні подальшого шліфування.

Метою роботи є виклад результатів наших досліджень безпосередньо на поршневих кільцях по підвищенню корозійної стійкості і стійкості до фретинг-корозії нехромованої поверхні кілець із сірого чавуну оксидуванням у хромовій кислоті.

I. Отримання оксидних плівок

Проведені нами дослідження дозволили розробити склад розчину і температурний режим процесу кислого оксидування, що забезпечує допустимий рівень приросту висоти чавунного кільця. У процесі застосовані хімікати, які звичайно застосовуються на заводах поршневих кілець при електролітичному хромуванні зовнішньої циліндричної поверхні чавунних кілець. Склад розчину (г/л): CrO_3 (100-250); H_2SO_4 (80-200); $3NaF{\cdot}AlF_3$ (10–50). Температура процесу – 65-75 °С. Процес не призводить до неприпустимої зміни

розмірів поршневого кільця і забезпечує формування однорідного рівномірного покриття чорного кольору товщиною 0,004–0,005 мм при втраті ваги не більше 0,0045 г/см^2.

Аналіз складу покриття проводився наступними методами: металографічним; газооб'ємним; хімічним фотоколориметричним (ФЕК-56); спектральним емісійним в каналі вугільного електроду (ІСП-30); кулонометричним; методом вакуумного плавлення із газохроматографічним закінченням і рентгеноструктурним методом (УРС-0,02, камера РКД, кобальтове випромінювання, трубка із гострофокусним анодом). Покриття містить оксиди заліза, гідрооксид заліза, оксиди хрому і кремнію і карбіди заліза.

II. Дослідження корозійної стійкості

Дослідження корозійної стійкості поверхні оксидованих кілець проводилися в агресивних середовищах, що містять активні іони Cl і SO_2. Згідно стандарту кільця занурювалися в 3 % розчин NaCl у фарфорових чашках при кімнатній температурі. Кількісно корозійна стійкість визначалася по накопиченню продуктів корозії (іонів заліза в розчині), виміряному фотоколориметром ФЕК-56. Результати представлені на рис. 1, звідки витікає, що оксидування підвищує корозійну стійкість чавуну у два рази.

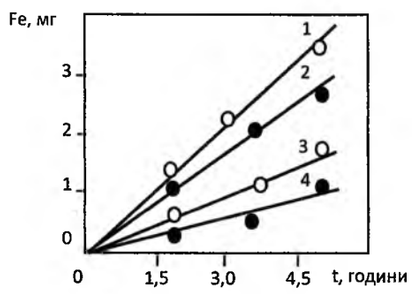


Рис. 1. Залежність накопичення заліза в 3%розчині NaCl від часу витримки дослідних поршневих кілець 1 – не оксидовані кільця; 2 – не оксидовані, промаслені у консерваційному мастилі К-17; 3 – оксидовані; 4 – оксидовані, промаслені в К-17. Фотоколориметр ФЕК-56.

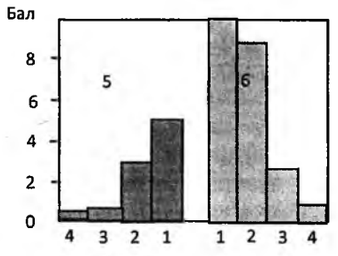


Рис. 2. Результати прискорених корозійних випробувань поршневих кілець в агресивних середовищах 1 – не оксидовані кільця; 2 – не оксидовані, промаслені в К-17; 3 – оксидовані; 4 – оксидовані, промаслені в К-17; 5 – пара NaCl; 6 – пара SO_2. Тривалість 2 доби.

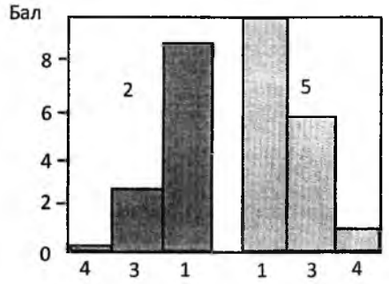


Рис. 3. Результати натурних корозійних випробувань поршневих кілець 1 – не оксидовані кільця; 2 – склад готової продукції, 30 діб; 3 – оксидовані; 4 – оксидовані, промаслені в К-17; 5 – ливарний цех, 14 діб.

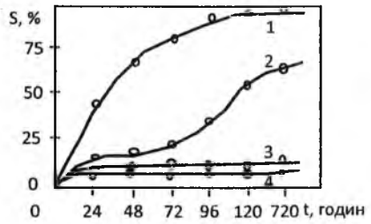


Рис. 4. Кінетика корозійного ураження поверхні поршневих кілець у промисловій атмосфері механічного цеху 1 – не оксидовані кільця; 2 – не оксидовані, промаслені в К-17; 3 – оксидовані; 4 – оксидовані, промаслені в К-17.

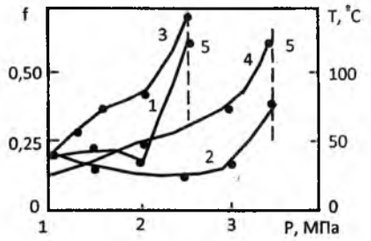


Рис. 5. Вплив оксидування на задиростійкість сірого чавуну поршневих кілець при терті по чавуні 1, 2 – коефіцієнт тертя чавуну й оксидованого чавуну відповідно; 3, 4 – температура в зоні тертя чавуну й оксидованого чавуну відповідно; 5 – зона тужавлення. СМЦ-2, сухе тертя, швидкість – 1,3 м/с.

При випробуваннях у парі NaCl і парі SO_2 згідно із стандартом кільця підвішувалися на скляній підвісці в ексикаторах над розчином 3 % NaCl і 1% ($Na_2S_2O_3$ + 0,05М H_2SO_4). Ексикатори витримувалися в сушильній шафі 6 годин при температурі 50 °С, 1 годину при температурі 20 °С із закритою кришкою і 17 годин при температурі 20 °С із відкритою кришкою. Випробування проводилися 1 і 2 доби. Результати випробувань, оброблені по системі балів,

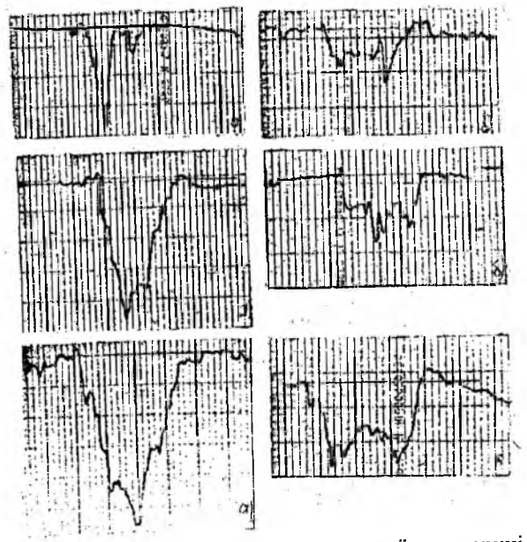


Рис. 6. Профілограми ушкодженої поверхні контртіла із силуміну поршня при фретинг-корозії в парі з чавуном поршневого кільця а) – неоксидований чавун; б) – оксидований чавун; навантаження (зверху вниз) – 5, 10 і 15 МПа.

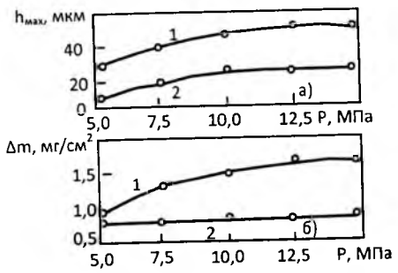


Рис. 7. Залежність глибини ушкодження контртіла із силуміну поршня (а) і втрати маси пари тертя (б) від навантаження при фретинг-корозії за 0,5.106 циклів 1 – неоксидований чавун; 2 – оксидований чавун.

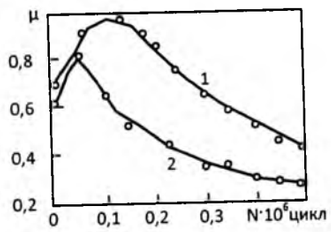


Рис. 8. Кінетика коефіцієнта тертя при фретинг-корозії пари "чавун кільця – силумін поршня" за 0,5·106 циклів 1 – неоксидований чавун; 2 – оксидований чавун.

що пропонується стандартом, представлені на рис. 2 і показують значне підвищення корозійної стійкості.

Для натурних випробувань поршневі кільця були виставлені на спеціальних стендах на території заводу в місцях із атмосферою різного типа агресивності. У ливарному цеху перші осередки корозії на необроблених кільцях з'явилися через 3 дні, а через 14 днів на цих кільцях прокородувала вся поверхня. На складі готової продукції через 30 днів прокородувало 20 % поверхні необроблених кілець. Оцінка корозії приведена на рис. 3 і 4. Приведені дані говорять про те, що пропоноване оксидування поршневих кілець дозволяє забезпечити місячний період їх знаходження на складі готової продукції без консервації.

III. Дослідження зношування при фретингу і фретинг-корозії

Зносостійкість оксидованого чавуну поршневих кілець визначалася нами методом порівняльних випробувань на машині тертя СМЦ-2 за схемою ролик-колодка в режимі граничного тертя при питомому навантаженні 1,75 МПа в діапазоні швидкостей ковзання 1–4 м/с при терті по чавуні і по силуміну.

Результати випробувань показують, що при терті по чавуні прошарок оксидованого чавуну має в 2,5 рази більшу зносостійкість, чим неоксидований чавун (максимальний темп зношування 0,26 мкм/годину проти 0,63 мкм/годину при швидкості 4,16 м/с). При цьому в 9 разів менше (0,037 мкм/годину проти 0,33 мкм/годину при тієї ж швидкості) зношується чавунне контртіло.

При терті по силуміну оксидований чавун показує середнє зниження розміру зносу у всьому діапазоні швидкостей у 2 рази (0,22 мкм/час проти 0,42 мкм/час при швидкості 2,13 м/с) і аналогічне зниження зносу силумінового контртіла в порівнянні з неоксидованим сірим чавуном поршневого кільця.

Порівняння оксидованого і неоксидованого чавуна по стійкості до задиру і тужавлення провадилося на машині тертя СМЦ-2 в умовах припинення подачі мастила на швидкості 1,3 м/с по чавунному контртілу при плавному підвищенні питомого тиску. При цьому фіксувалася температура в зоні тертя і коефіцієнт тертя аж до входження в зону задира і тужавлення. Результати, подані на рис. 5, показують, що тужавлення неоксидованого чавуна наступає при тиску 2,5 МПа, а оксидований чавун витримує до 3,5 МПа. Таким чином, можна констатувати, що оксидування поршневих кілець підвищує стійкість до задиру їхньої нехромованої поверхні в 1,4 рази, що особливо важливо для нижніх компресійних кілець.

За умовами роботи торцевої поверхні кільця в канавці поршня і характеру її зносу проявляється механізм фретинг-корозії [9]. Дослідження цього виду зносу поверхні оксидованого чавуна в порівнянні з неоксидованим проводилися нами на стандартній установці для випробувань матеріалів на зношування при фретингу і фретинг-корозії (ДСТ 23211-80). Умови випробувань: амплітуда коливань – 50 мкм; частота – 30 Гц; база випробувань – $0{,}5\cdot10^6$ циклів; площа кільцевого контакту – 0,5 $см^2$; шорсткість поверхні зразка R_a = 0,5 мкм; діапазон навантажень – (5–15) МПа.

Приведені на рис. 6 профілограми поверхні силуміну, зняті на профілографі-профілометрі, уже якісно показують, що оксидування чавуна значно знижує пошкоджуваність силумінового зразка. Для кількісного визначення впливу оксидування чавуна на знос пари тертя при фретинг-корозії були зняті залежності глибини ушкодження силуміна і втрати маси пари тертя від навантаження при іспитах протягом $0{,}5\cdot10^6$ циклів. Результати, приведені на рис. 7, дозволяють кількісно визначити переваги оксидованого чавуну - втрата маси пари тертя вдвічі менше, ніж при роботі неоксидованого чавуну.

Установка для випробувань матеріалів на зношування при фретингу і фретинг-корозії надавала можливість знімати показання по коефіцієнті тертя пари "чавун – силумін", що дозволило також побудувати кинетику коефіцієнта тертя за увесь час випробувань. Дані, приведені на рис. 8, показують зниження коефіцієнта тертя і підтверджують переваги оксидованого чавуну.

Для перевірки дієвості досліджуваного оксидного шару були заоксидовані по зазначеній технології поршневі кільця дизельного двигуна 8Ч15/16, у якому для запобігання залягання поршневих кілець їхні нехромовані поверхні піддають лудінню. Результати 60-годинних стендових випробувань двигуна, у якому через циліндр були встановлені серійні і експериментальні оксидовані кільця, показали, що оксидування може цілком замінити лудіння кілець – оксидний шар задовольняє вимогам до припрацювальних покриттів: відсутнє утворення нагару, закоксованість, після випробувань кільця мають задовільну якість поверхні і добру рухливість у канавках поршня.

Висновки

1) Розроблено технологію оксидування сірого чавуну у хромовій кислоті, при якому формується рівномірний шар покриття чорного кольору товщиною 4–5 мкм з оксидів заліза, гідрооксиду заліза, оксидів хрому і кремнію і карбідів заліза, що дозволяє у два рази збільшити корозійну стійкість поверхні чавуну і забезпечити місячний період знаходження поршневих кілець на складі готової продукції без консервації;

2) встановлено, що оксидований чавун при терті по чавуну і силуміну має у 2,0–2,5 рази більшу зносостійкість, чим неоксидований чавун, при цьому відповідно менше зношується контртіло тертя і підвищується стійкість до задиру і тужавлення у 1,4 рази;

3) випробування оксидованого чавуну на зношування при фретингу і фретинг-корозії пари "чавун - силумін" показують зниження коефіцієнта тертя, глибини ушкоджень і втрати маси вдвічі по зрівнянню з неоксидованим чавуном, що дозволяє збільшити довговічність поршневих кілець по торцевій поверхні;

4) результати стендових випробувань двигуна, у якому через циліндр були встановлені серійні і експериментальні оксидовані кільця, показали, що пропоноване оксидування може цілком замінити дорогий процес лудіння поршневих кілець.

Соколов О.Д. **– д. т. н., професор кафедри;**
Маннапова О.В. **– к. т. н., асистент кафедри.**

[1] K. Holmberg. *Tribology in Reliability Engineering // Scientific Achievements. Industrial Applications / 2th World Tribologie Congress: Vienna, Austria*, pp. 13–19 (2001).

[2] О.Д. Соколов. Оцінка зносостійкості та надійності хромових покриттів для розробки технології їх нанесення на деталі вузла тертя *// Проблеми трибології (Problems of Tribology),* (2), сс. 130-135 (2003).

[3] О.Г. Чернета. Підвищення ресурсу роботи поршневих кілець двигунів внутрішнього згорання за рахунок використання нових покриттів: *Автореф. дис...канд. техн. наук: 05.02.01.* Запоріз. нац. техн. ун-т. – Запоріжжя, 18 с. (2002).

[4] С.Я. Грилихес. *Оксидные и фосфатные покрытия металлов.* Машиностроение, М. 104 с. (1978).

[5] Ф.И. Пантелеенко. Новое в восстановительно-упрочняющих технологиях *// Производство и ремонт машин: Сборник материалов Международной научно-технической конференции,* Изд-во СтГАУ "АГРУС", Ставрополь, 28 февраля-6 марта, сс. 58-63 (2005).

[6] П.А. Тополянский. Технология ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки *// Технол. машиностр.*, (6), сс. 97-97 (2005).

[7] *Thin film material and method for preparation thereof*: Заявка 1514679 ЕПВ, МПК[7] B 23 B 9/00; Riken Wakoshi, Kunitake Toyoki, Hashizume Mineo. № 03725764.9; Заявл. 09.05.2003; Опубл. 16.03.2005; Приор. 09.05.2002, № 2002134314 (Япония).

[8] А.Д. Соколов. Повышение коррозионной стойкости поршневых колец химическим оксидированием / Соколов А. Д., Мишурис Л. Г., Бейзерман Я. М. и др. *// Технология и организация производства,* (2), сс. 43-45 (1984).

[9] L.L. Ting, J.E. Mayer. Piston ring lubrication and cylinder bore wear analyses. P 11. Theory verification *// Journal of lubrication technology. Ser. F*, **96**(2), pp. 69-79 (1974).

A.D. Sokolov, O.V. Mannapova

Physical-Chemical Properties of Surface of Cast-Iron, Modified by Acid Oxidation

Odessa national academy of food technologies, 112, Kanatnaja str., Odessa, Ukraine, 65039, tel. (048) 712-41-26

Probed physical and chemical properties of surface of grey cast-iron on the example of concrete machine-building detail - piston ring of combustion engine. The results of researches are considered on the increase of corrosive firmness in a between operations period and firmness against fretting-corrosion of cast-iron surface of piston rings of diesel engines during work with cast-iron or by the siluminium surface of piston. The increase of these descriptions of surface of cast-iron is fixed after its oxidizing in chromic acid, which forms the even layer of certain composition and, unlike other facilities of oxidizing of cast-iron, does not result in the impermissible growing on of sizes of ring. Effectiveness of the offered technology of the sour oxidizing is tested the results of stand tests of engine, which showed that oxidizing can fully replace the dear process of tinning of piston rings.

Key words: grey cast-iron, sour oxidizing, corrosive firmness, fretting-corrosion.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 465-469

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 465-469

УДК 621.762

ISSN 1729-4428

П.І. Лобода, Є.Г. Биба, М.О. Сисоєв, О.С. Гуцу

Структура і властивості титану, отриманого спіканням порошків TiH_2

НТУУ «КПІ», пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна, тел. 4549904, e–mail:geka9@ukr.net

Встановлені закономірності ущільнення порошку TiH_2 в залежності від розміру частинок, тиску пресування та температури спікання в умовах швидкісного електронно-променевого нагрівання.

Ключові слова: гідрид титану, електронно-променеве спікання, температурний градієнт, термообробка.

Стаття поступила до редакції 28.01.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Розвиток сучасних галузей науки і техніки в значній мірі залежить від наявності чистих металів та сплавів, особливо, титану. Оскільки титан хімічно активний метал, то досить складно отримати вироби із титану підвищеної чистоти. Чистота порошків гідриду титану, отриманого шляхом наводнення відходів компактного титану, визначається вмістом домішок у вихідному продукті та умовами подрібнення досить крихкого гідриду титану. Застосування титанових барабанів та розмельних тіл дозволяє шляхом подрібнення в планетарних млинах отримувати порошки гідриду титану в широкому діапазоні розмірів частинок і порівняно невисокої собівартості [1].

I. Методика і результат дослідження

В роботах [2-4] показано, що методом порошкової металургії доцільно, як з технічної так і з економічної точок зору, виготовляти титан і його сплави використовуючи технологію механічного подрібнення кусків гідриду титану, пресування та наступного спікання. Але переважно таким методом отримували сплави титану. Причому, спікання проводили в вакуумних печах з радіаційним нагріванням. Встановлено, що застосування порошків гідрида титану сприяє очищенню пресовок за рахунок виділення та видалення водню в процесі спікання [5]. Але під час радіаційного нагрівання (коефіцієнт використання електроенергії 0,2-03), нагрівачі печі, як правило, мають вищу температуру ніж температура порошкової пресовки, що неминуче призводить до перенесення домішок з поверхні нагрівача до поверхні пресовки, що спікається. Окрім того, тривалість процесу спікання складає години і обумовлена швидкістю нагрівання пресовки до температури спікання. Зберегти чистоту пресовок дозволяє електронно-променеве нагрівання з коефіцієнтом використання електроенергії 0,95. Оскільки тепло виділяється безпосередньо в пресовці, то електронно-променеве нагрівання дозволяє реалізувати на порядок вищі швидкості нагрівання пресовки до температури спікання. Під час електронно-променевого нагрівання формується великий температурний градієнт по об'єму пресовки. Між поверхнею пресовки та стінками робочої камери встановлюється температурний градієнт протилежний по напрямку від аналогічного в умовах радіаційного нагрівання, що може сприяти видаленню домішок із пресовки. Це позитивно може впливати на процес видалення домішок, що мають велику пружність пари при температурах спікання і переходять в конденсовану фазу при температурі більшій або рівній температурі водоохолоджуючої стінки робочої камери.

Саме тому в роботі досліджені закономірності видалення домішок та ущільнення під час спікання пресовок із порошку гідрида титану в умовах електронно-променевого нагрівання. Як вихідні, застосовувались порошки гідриду титану отримані наводненням титанової губки. Порошок гідрида титану мав кристалічну структуру ГЦК гратки з вмістом водню 4 % (мас.). В вихідному стані порошок є неоднорідним по гранулометричному складу. Розмір частинок порошку змінювався в межах від 100 мкм до декількох сотень мікрометрів. Крупні і крихкі порошки погано ущільнюються в процесі пресування. Тому, спершу проводився помол порошку в титановому планетарному млині з використанням твердосплавних кульок (ТН-30), в середовищі етилового спирту, протягом 5 хвилин. Після подрібнення, за допомогою ситового аналізу

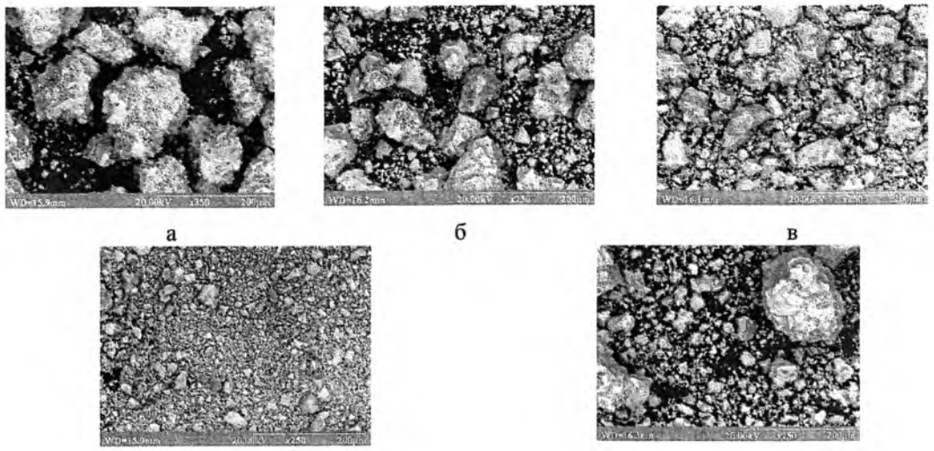


Рис. 1. Мікроструктура порошків гідриду титану подрібненого в планетарному млині: а – 130 мкм, б – 80 мкм, в – 55 мкм, г – <50 мкм, д – 70% 130 мкм + 30% <50 мкм.

Таблиця 1

Вміст домішок в порошку TiH_2 до та після розмелювання

Фракція порошку TiH_2, мкм	Вміст хімічного елементу, % (мас.)					
	Si	Ti	Fe	Ni	Zn	Mo
Вихідний	0,19	99,8	0,03	0,01	0	0,01
130	0,09	99,5	0,22	0,19	0,01	0,01
80	0	99,7	0,19	0,06	0,01	0,01
55	0,08	99,5	0,31	0,07	0,01	0,02
<50	0	99,8	0,11	0,06	0,01	0,02
70% 130 +30% <50	0,11	99,6	0,16	0,11	0,01	0,03

визначався гранулометричний склад порошку. Окремі фракції відбирались для дослідження впливу середнього розміру частинок порошку на ущільнення та здатність зберігати форму під час пресування в сталевих пресформах. Методом растрової електронної мікроскопії встановлено, що частинки порошку гідриду всіх відібраних фракцій мали оскольчасту форму і знаходилися в полідисперсному стані (рис. 1). По мірі збільшення дисперсності порошків зростає вміст домішок, що потрапляють в порошки гідриду титану під час подрібнення в планетарному млині.

За даними рентгенофлюорисцентного аналізу в порошку після помолу протягом 5 хвилин вміст домішок (табл. 1) знаходився в межах 0,2 – 0,5 % (мас.). Що пов'язано з незначним намолом від розмельних тіл. Фракція з розміром частинок менше 50 мкм виявилася найменш забрудненою домішками, що може бути обумовлено відсутністю механічної взаємодії шарів з високодисперсною фракцією порошку із-за великого співвідношення розмірів розмельних тіл та частинок порошку гідриду титану.

Оскільки процес компактування в порошковій металургії складається з двох стадій – пресування та спікання, а ступінь ущільнення залежить від дисперсності та гранулометричного складу порошків, їх фізичних властивостей, то в роботі вивчено спочатку вплив дисперсності вихідних порошків гідриду титану на ущільнення під час пресування.

Пресуванню в розбірній стальній пресформі піддавались полідисперсні порошки гідриду титану з середнім розміром частинок 130, 80, 55, <50 мкм.

Для встановлення впливу гранулометричного складу на ступінь ущільнення під час пресування формували також суміш порошків що вмістила 70мас. % фракції з середнім розміром частинок 130 мкм та 30 мас.% - <50 мкм. Мінімальне значення тиску пресування вибиралось на основі експериментальних даних по величині тиску, при якому пресовка зберігає свою форму після вилучення із пресформи, що становив 150 МПа. Встановлено (рис.2), що на ступінь ущільнення порошків гідриду титану переважно впливає гранулометричний склад. Причому з підвищенням дисперсності порошку ступінь ущільнення зменшується, що задовільно пояснюється збільшенням величини внутрішнього тертя між

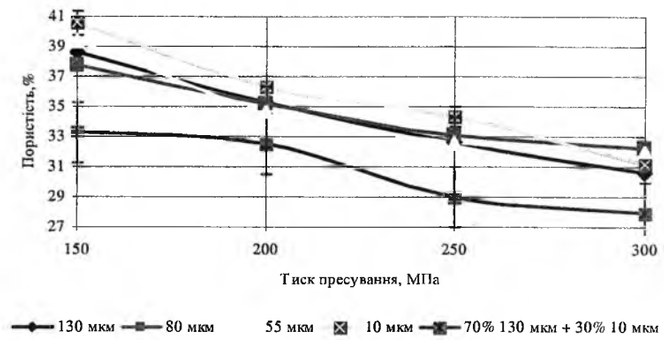


Рис. 2. Вплив розміру та гранулометричного складу порошку гідриду титану на ущільнення під час пресування в розбірній сталевій пресформі.

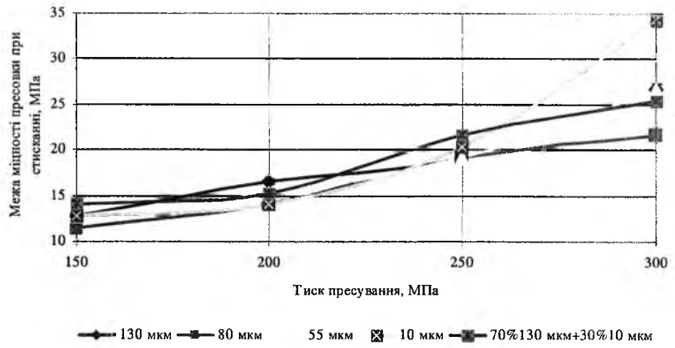


Рис. 3. Вплив дисперсності та тиску пресування порошків із гідриду титану на міцність пресовок при стисненні.

частинками порошку та зовнішнього тертя між поверхнею пресовки та матрицею пресформи. Підвищення полідисперсності суміші порошків призводить до більш щільної їх укладки під час пресування і отримання максимально щільних пресовок при однакових значеннях тиску пресування (рис. 2).

Випробуваннями на стиснення встановлено, що на формуємість порошків гідриду титану переважно впливає тиск пресування та їх дисперсність (рис.3). Достатню для маніпулювання міцність мають пресовки сформовані під тиском більше 150 МПа. При тисках пресування більше 300 МПа, спостерігається розшарування пресовки, утворення поперечних до напрямку пресування тріщин. Таким чином показано, що в процесі пресування можна одержувати пресовки із порошку гідриду титану пористістю 30-35 %.

Ущільнення під час спікання вивчалось на пресовках сформованих із порошків з найдрібнішої фракції <50 мкм. Пресовки нагрівались електронним променем у установці "ЭЛА-6" до температури спікання в два етапи. Спочатку пресовка розігрівалась зі швидкістю 100-150 град/хв. до температури 300-350 °С, після чого пресовка нагрівалась так, що в камері підтримувався вакуум $1x10^{-5}$ мм. рт. ст. і відбувалося дегідрування. Ізотермічна витримка при досягненні температури

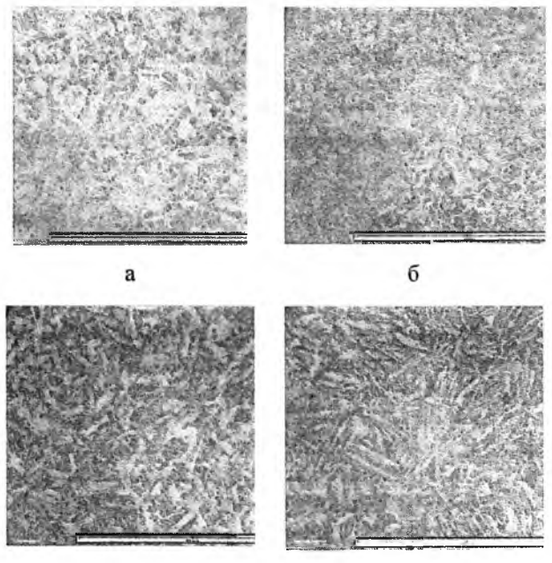


Рис. 4. Мікроструктура пресовок із порошку гідриду титану спечених протягом 5 хв в умовах електронно - променевого нагрівання при температурі 700 ^{0}С (а); 900 ^{0}С (б); 1100 ^{0}С (в) та г – 1300 ^{0}С.

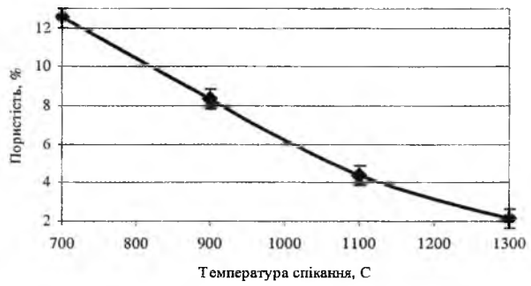


Рис. 5. Залежність пористості від температури спікання пресовок із порошку TiH_2 спечених в умовах електронно-променевого нагрівання.

спікання складала 5 хв. Мікроструктура спечених пресовок контролювалась з допомогою оптичного мікроскопа NEOPHOT 21, а фазовий склад– дифрактометричним методом на установці ДРОН - 3М в випромінені мідного аноду. Мікротвердість визначали по методу Вікерса на приладі ПМТ-3.

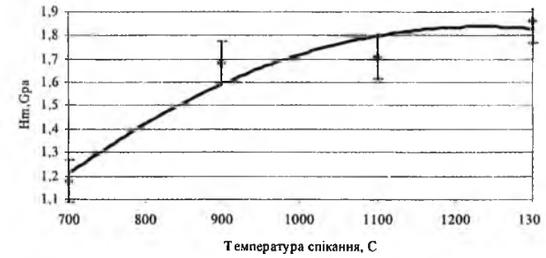


Рис. 6. Зміна мікротвердості матеріалу пресовок в залежності від температури спікання.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що після спікання пресовки однофазні і представляють собою α – Ті з ГПУ граткою.

З підвищенням температури спікання усадка пресовок зростає і вже при 1100 °С (рис.4) практично досягається безпористий стан за час спікання не більше 5 хвилин.Усадка переважно відбувається внаслідок зменшення пористості, оскільки на мікроструктурах (рис.4) пори не проявляються.

Екстремально високі швидкості ущільнення під час спікання, прямолінійна залежність зменшення пористості (рис. 5) по мірі підвищення температури спікання, незначне збільшення розміру зерен, свідчить про реалізацію кооперативних механізмів переносу маси в пресовці.

Деяке зростання значень мікротвердості матеріалу спечених пресовок задовільно пояснюється зменшенням пористості. Оскільки значення твердості пресовок не суттєво відрізняються від літературних даних по твердості чистого монокристалічного титану, то можна зробити висновок про те, що під час елетронно-променевого спікання забруднення титану не відбувається.

Висновки

Отже, доведено, що застосування електронно – променевого нагрівання дозволяє реалізувати екстремально високі швидкості ущільнення пресовок із порошків гідриду титана і отримувати практично безпористі вироби при температурах на 200 – 250^{0}С нижче, ніж в умовах радіаційного нагрівання, а також скоротити час спікання від декількох годин до декількох хвилин.

Лобода П.І. – доктор технічних наук, професор, декан;
Биба Є.Г. – аспірант;
Сисоєв М.О. – асистент;
Гуцу О.С. – студент.

[1] В.С. Устинов, Ю.Г. Олесов, Л.Н. Антипин, В.А. Дрозденко. *Порошковая металлургия титана.* Металлургия, М. 248 с. (1973).

[2] А.Н. Петрунько, А.Е. Андреев, В.А. Дрозденко и др. Разработка комбинированной технологии производства титановых порошков // *Титан-2006 в СНГ : Международная конференция. Россия, г. Суздаль 21–24 мая 2006 г. : сб. трудов.* Наук. думка, К. сс. 399-406 (2006).

[3] О.М. Ивасишин, Д.Г. Саввакин, В. Моксон и др. Порошковая металлургия титановых сплавов с применением гидрированного титана // *Титан-2006 в СНГ: Международная конференция. Россия, г. Суздаль 21-24 мая 2006 г. : сб. трудов.*Наук. думка, К. с. 32–38 (2006).

[4] В.В. Тэлин, С.М. Теслевич, Л. Я. Шварцман и др. Разработка новых экономных процессов и оборудования на КП ЗТМК // *Теория и практика металлургии*, **4-5** (56-90), сс. 3-8 (2007).

[5] О.М. Ивасишин. Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения // *Наука та інновації.* **1** (2) сс. 44-57 (2005).

P.I. Loboda, Ye.H. Byba, M.O. Sysoyev, O.S. Hucu

Structure and Properties of Titanium powder sintered TiH_2

NTUU «KPI», av. Victory, 37, Kyiv, 03056, Ukraine, e-mail: geka9@ukr.net. phone: +(044) 4549904

The patterns of powder compaction TiH_2 depending on particle size, pressure pressing and sintering temperature under high-speed electron-beam heating is installed.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 470-477

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 470-477

УДК 533.59

ISSN 1729-4428

В.Л. Дзюба[1], Н.П. Кляхіна[2], Л.О. Васецька[1]

Модифікування поверхні дрібнорозмірного волочильного інструменту іонами титану, хрому і азоту

[1] Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, кв. Молодіжний, 20 а, м. Луганськ, 91034, Україна, e-mail: vasetskaya@iht.lg.ua.
[2] Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне), вул. Ленина, 31, м. Рубіжне Луганської обл., 93009, Україна, e-mail: klyahina@iht.lg.ua.

Методом іонної імплантації отримані модифіковані покриття нітриду титану і хрому на підкладках конструкційних легованих сталей. Вивчені їх структура і фізичні властивості. Встановлено, що модифіковані шари, отримані при використанні титанової мішені володіють високою твердістю і адгезією, а поверхня конструкційних легованих сталей, модифікована нітридом хрому, володіє хорошими пластичними властивостями.

Ключові слова: іонна імплантація, нітрид титану, нітрид хрому, адгезія, модифіковане покриття, мікротвердість.

Стаття поступила до редакції 03.03.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Загальновідомо, що нітридні модифіковані покриття володіють низкою цінних властивостей, перспективних у ряді галузей техніки [1, 2]. Проте, ширше впровадження захисних нітридних покриттів стримується їх невисокою надійністю в процесі експлуатації деталей, тому вивчення зносостійкості, твердості і адгезії нітридних покриттів, отриманих методом іонної імплантації (ІІ) є актуальним.

У даній статті досліджуються отримані модифіковані захисні покриття нітриду титану і хрому методом іонної імплантації на підкладках конструкційних легованих сталей. Вивчається структура, кінетика зростання і властивості цих покриттів, а також їх використання як захисних покрить на дрібнорозмірному волочильному інструменті.

I. Методика експерименту

Для отримання захисних покриттів на дрібнорозмірному волочильному інструменті в підкладку імплантувалися іони титану, хрому і азоту. Як підкладки були використані зразки сталі 40Х. Проводилася імплантація азоту углиб сталевих підкладок при кімнатній температурі і робочому тиску $5{,}32 \cdot 10^{-2}$ Па. Використовували мішені титану і хрому. Підкладки були зважені до і після імплантації на аналітичних вагах моделі ВЛР-200Г.

Для отримання якісних твердих і зносостійких покриттів важно підібрати правильно режим імплантації. У літературних даних [3] вказано, що зносостійкість покриттів максимальна при дозі впроваджуваних іонів $D = 10^{17}$ іон/см^2. Оскільки доза впроваджуваних іонів безпосередньо залежить від часу, то для імплантації нами були узяті зразки сталі 40Х в кількості 30 штук і проведено імплантацію при режимах: U_p = 400 В, I_p = 0,5 А, U_m = 2 кВ, I_m= 50 мА, $U_{підкл.}$ = 25 кВ, $I_{підкл.}$ = 35 мА. Час імплантації варіювався від 3 до 120 хв.

Доза іонів, упроваджених в підкладку складала $1{,}83 \cdot 10^{16}$ - $7{,}34 \cdot 10^{17}$ іон/см^2.

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1,2 показана структура сталі 40Х до і після імплантації нітриду титану. Перед імплантацією зразки протравлювалися розчином 4 % HNO_3 в етиловому спирті.

Візуально видно, що в процесі модифікації зерно зменшується і структура сталі стає більш дрібнозернистою, із збільшенням часу процесу модифікації поверхні (20 хв, рис. 1) видно утворення на поверхні сталі нітридної плівки. Далі при імплантації спостерігається структура сталі, але із збільшенням часу імплантації (60 хв., рис. 2), знову чітко видно нітридну плівку, що утворилася. Цей цикл повторюється із збільшенням часу імплантації.

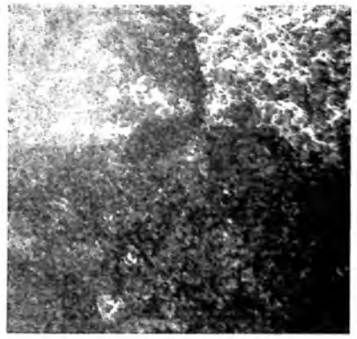


Рис. 1,а. Структура сталі 40Х до імплантації х 1320.

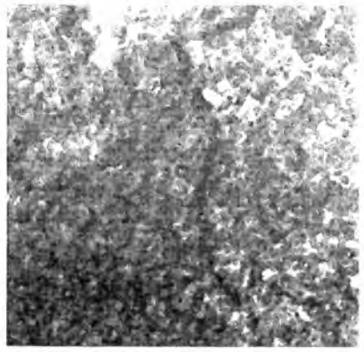


Рис. 1,б. Структура сталі 40Х після 20 хв. імплантації х 1320.

Рис. 2, а. Структура сталі 40Х до імплантації х 1320.

Рис. 2, б. Структура сталі 40Х після 60 хв. імплантації х 1320.

На нашу думку це пов'язано з наступними ефектами. На початкових етапах імплантації при енергії 25 кВ іони Ti і N проникають углиб сталі на певну глибину і дроблять зерно сталі - спостерігається дрібнозерниста структура. Із збільшенням часу імплантації, коли глибина проникнення углиб сталі цих іонів стає максимальною, вони починають взаємодіяти один з одним і утворюють нітрид титану на поверхні зразка. Далі за рахунок термічної і радіаційно-стимулюючої дифузії нітрид титану диффундує углиб сталевої підкладки, на поверхні з'являються зерна сталі і весь процес відбувається наново, з приходом нових атомів знову відбувається глибинна дифузія.

З переходом нових атомів (до 120 хв. імплантації) цей процес циклічно повторюється.

При використанні хромової мішені на конструкційних легованих сталевих підкладках (сталь 40Х) відбувається зростання фази нітриду хрому і в даному випадку зерно укрупнюється (рис.3, 4). Проте укрупнення зерна в даному випадку не призводить до зниження твердості, зносостійкості і адгезії, оскільки у авторів [4] відмічено, що фаза нітриду хрому має високу твердість.

Як показали вимірювання товщини модифікованих покриттів, кінетика зростання покриття на підкладці 40Х описується лінійним

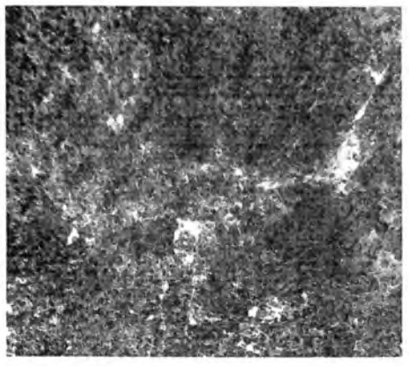


Рис. 3, а. Структура сталі 40Х після 10 хв. імплантації х 500.

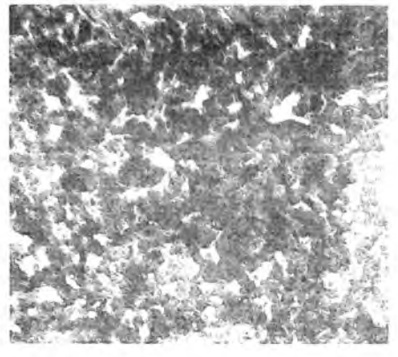
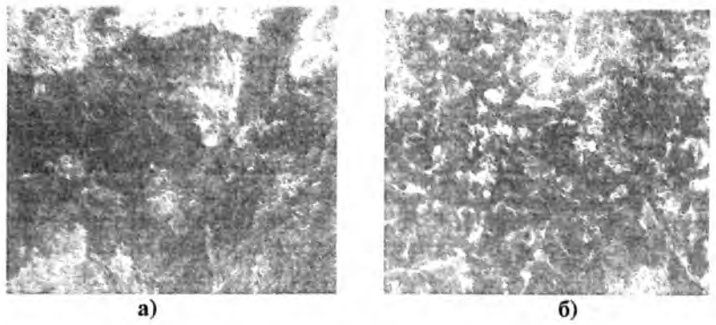


Рис. 3, б. Структура сталі 40Х після 20 хв. імплантації х 500.



а) **б)**

Рис. 4. Структура сталі 40Х після 40 хв. **(а)** та після 50 хв. **(б)** імплантації х 500.

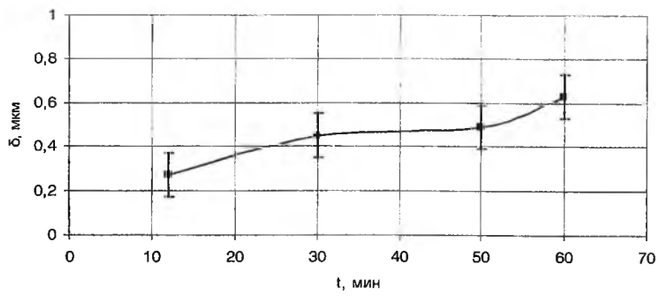
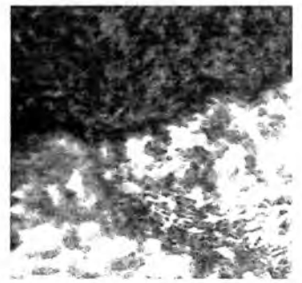
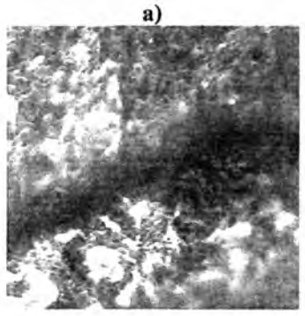


Рис. 5. Графік залежності товщини модифікованого покриття на підкладки сталі 40Х від часу імплантації нітриду титану.



а)



б)

Рис. 6. Оптичний знімок поперечного зрізу модифікованого покриття на підкладки сталі 40Х при 12 хв. **(а)** та при 60 хв. **(б)** імплантації х 1950.

законом до 50 хв. імплантації нітриду титану, що означає протікання на цих часах імплантації твердофазних реакцій і утворення хімічних сполук, а після 50 хв. імплантації ми спостерігаємо параболічну залежність зростання шару - фази, що утворилися, дифундують углиб сталевих грат (рис. 5).

Максимальний модифікований шар, отриманий на підкладках сталі 40Х, складає 0,63 мкм (рис. 6), що відповідає теоретичним даним по проникненню атомів N і Ті углиб сталевої підкладки [5].

На рис. 7 приведена тимчасова залежність товщини модифікованого покриття на підкладці сталі 40Х. Як і в попередніх випадках, на графіку ми спостерігаємо змішаний закон зростання шару - спочатку покриття росте по лінійному закону, а після 40 хв. імплантації спостерігається параболічний закон зростання. В даному випадку при використанні хромової мішені і імплантації іонів хрому в підкладку сталі, легованої хромом, відбувається інтенсивне зростання фази нітриду хрому, що наочно видно з дифрактограм. В результаті цього, за даних умов, у нас утворюється шар товщиною 0,9 мкм (рис. 8).

Дані по мікротвердості покриття нітриду титану свідчать про зміну фазового складу і структури покриття із збільшенням ширини модифікованого шару. Максимальна твердість покриття на підкладці сталі 40Х при використанні титанової мішені досягає величини 3,58 ГПа (рис. 9).

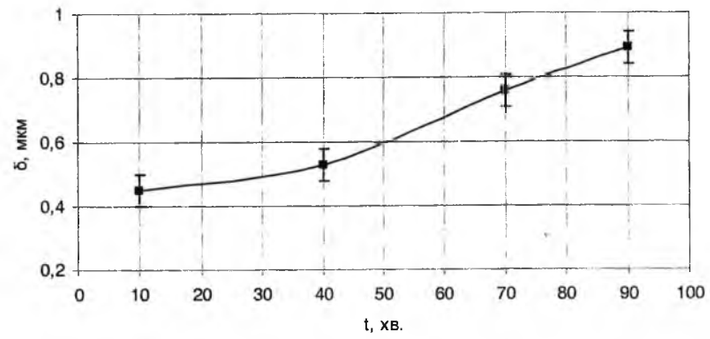
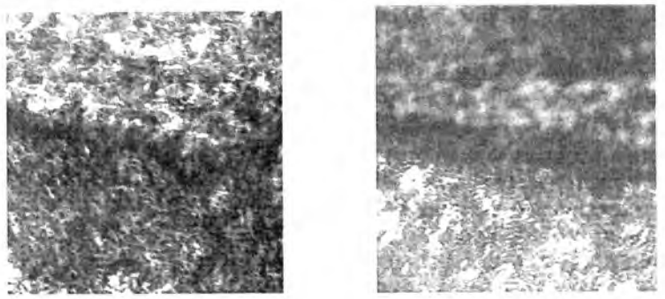


Рис. 7. Графік залежності товщини модифікованого покриття на підкладки сталі 40Х від часу імплантації нітриду хрому.



а) **б)**

Рис. 8. Оптичний знімок поперечного зрізу модифікованого покриття на підкладки сталі 40Х при 10 хв. (а) та при 90 хв (б) імплантації х 1950.

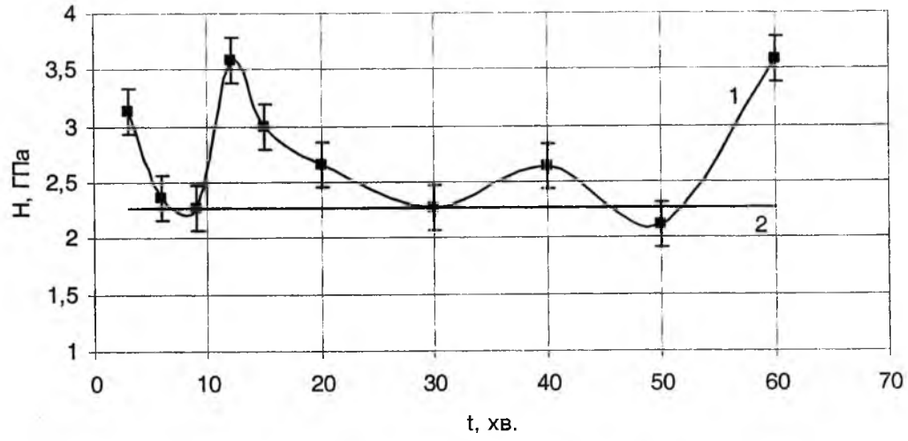


Рис. 9. Графік залежності твердості модифікованого покриття сталі 40Х від часу імплантації нітриду титану: 1 - твердість композиції; 2 - твердість підкладки.

Як ми бачимо з графіка, модифікація шару у разі використання як підкладки конструкційних легованих сталей дає більше значення твердості, чим на конструкційних сталях [6]. Зв'язано це, на наш погляд, з утворенням фази нітриду хрому, яка має високе значення твердості. Характер кривої також є нелінійним, як і у випадках з конструкційними сталями, що пояснюється утворенням фаз нітриду хрому на поверхні сталі, а також утворенням модифікованого шару.

Тимчасова залежність твердості модифікованого покриття сталі 40Х при імплантації в її підкладку іонів хрому і азоту має максимальне значення при 10 хв. імплантації. При збільшенні часу імплантації (20 – 60 хв.) твердість покриття однакова і рівна на всіх ділянках часу ~ 4 ГПа. При подальшій

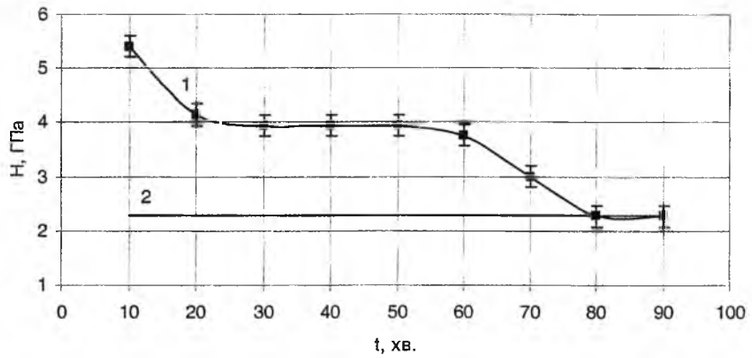


Рис. 10. Графік залежності твердості модифікованого покриття сталі 40Х від часу імплантації нітриду хрому: 1 - твердість композиції; 2 - твердість підкладки.

модифікації поверхні (70 – 90 хв.) твердість системи знижується. Зв'язано це на наш погляд з тим, що із збільшенням часу опромінювання поверхні (більше 70 хв.) в поверхневому шарі виникає значна внутрішня напруга із-за безперервного надходження атомів азоту і хрому углиб підкладки. В результаті цього явища грати спотворюються, виникають внутрішні дефекти, що, у свою чергу, призводить до зниження твердості. Значення мікротвердості на 10 – 60 хв. імплантації мають в 2,4 рази більші значення, чим твердість необробленої підкладки. Максимальна твердість рівна 5,41 ГПа (рис. 10).

Вимірювання адгезії шару, модифікованого іонами азоту і титану на підкладки конструкційних легованих сталей проводилося по загальноприйнятій методиці [7].

Для оцінки адгезії покриттів, модифікованих нітридом титану, були узяті зразки при t = 12, 30, 50 і 60 хв. імплантації, дані приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Оцінка величини адгезії модифікованих нітридних покриттів, ГПа, навантаження 15 г

Підкладка	Час імплантації, хв.			
Н, ГПа	12	30	50	60
Сталь 40Х	2,417	2,728	3,563	4,850

Для дряпання нами булі взяті зразки, які мали різні значення твердості (рис. 11). З рисунка видно, що із збільшенням часу імплантації ширина канавки стає більш вузькою. Отже, величина адгезії зростає із збільшенням часу імплантації (рис. 12). Як і у разі конструкційних сталей покриття не видаляється з поверхні підкладки, що свідчить про достатньо

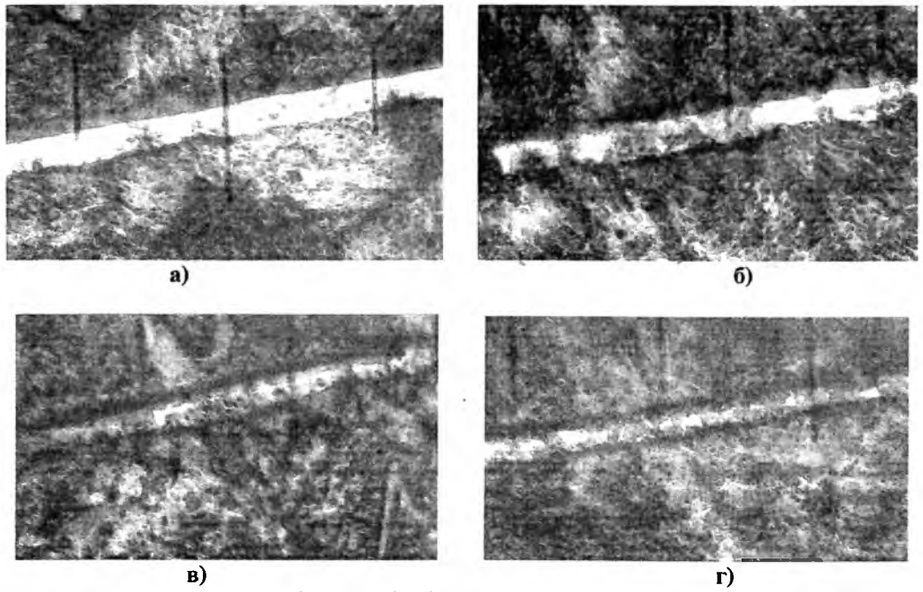


Рис. 11. Результати дряпання поверхні покриттів нітриду титану на сталі 40Х при навантаженні на індентор 15 г після 12 хв. **(а)**; після 30 хв. **(б)**; після 50 хв. **(в)**; після 60 хв. **(г)** імплантації х 800.

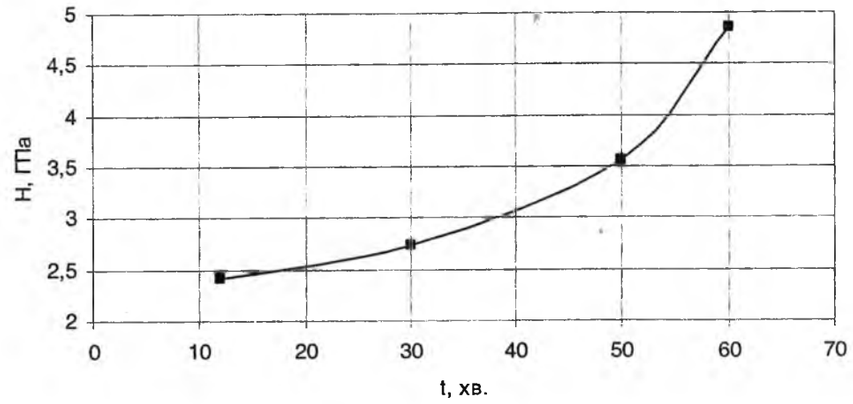


Рис. 12. Графік залежності величини адгезії модифікованого покриття сталі 40Х від часу імплантації нітриду титану.

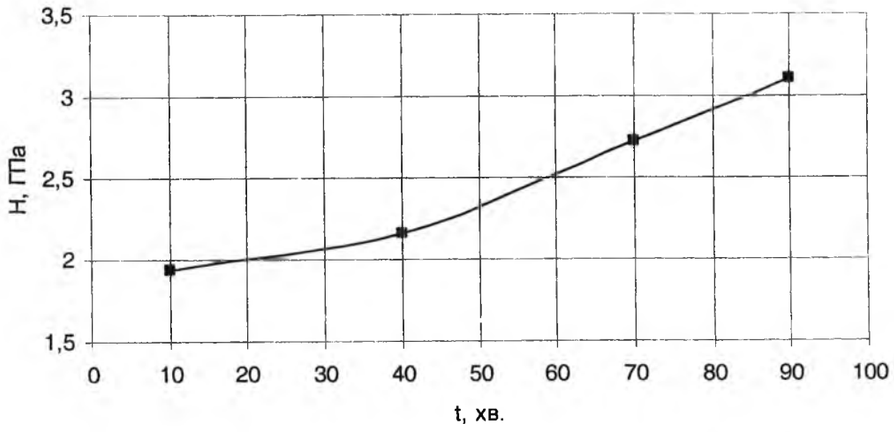


Рис. 13. Графік залежності величини адгезії модифікованого покриття сталі 40Х від часу імплантації нітриду хрому.

сильну адгезію (у 6-8 разів, що перевищує адгезію у разі ВЧ-магнетронного розпилення [8]) і про хороші пластичні властивості модифікованої поверхні матеріалу.

Для оцінки адгезії покриттів, модифікованих нітридом хрому були узяті зразки при t = 10, 40, 70 і 90 хв. імплантації, дані приведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Оцінка величини адгезії модифікованих нітридних покриттів, ГПа, навантаження 15 г

Підкладка	Час імплантації, хв.			
Н, ГПа	10	40	70	90
Сталь 40Х	1,935	2,156	2,728	3,104

Залежність величини адгезії від часу імплантації при використанні мішені Cr на підкладці сталі 40Х нагадує залежність, отриману на підкладці сталі ВСт3сп [6]. Проте величина адгезії в 1,75 разів вище (рис. 13) при використанні підкладки із сталі 40Х. На наш погляд це пов'язано з тим, що в підкладці, легованій хромом при використанні хромової мішені інтенсивно формується фаза нітриду хрому в модифікованому шарі. Іони хрому, вибиті з мішені, досягаючи підкладки, в поверхневому шарі зустрічають не тільки атоми заліза, а також атоми хрому і вступають з ними у взаємодію. В результаті цього фази нітриду заліза і хрому формуються приблизно в однаковий проміжок часу і із збільшенням часу імплантації дифундують углиб сталевої підкладки.

Результати дряпання поверхні покриття указують на збільшення величини адгезії – візуально видно, що відбувається звуження канавки (рис.14).

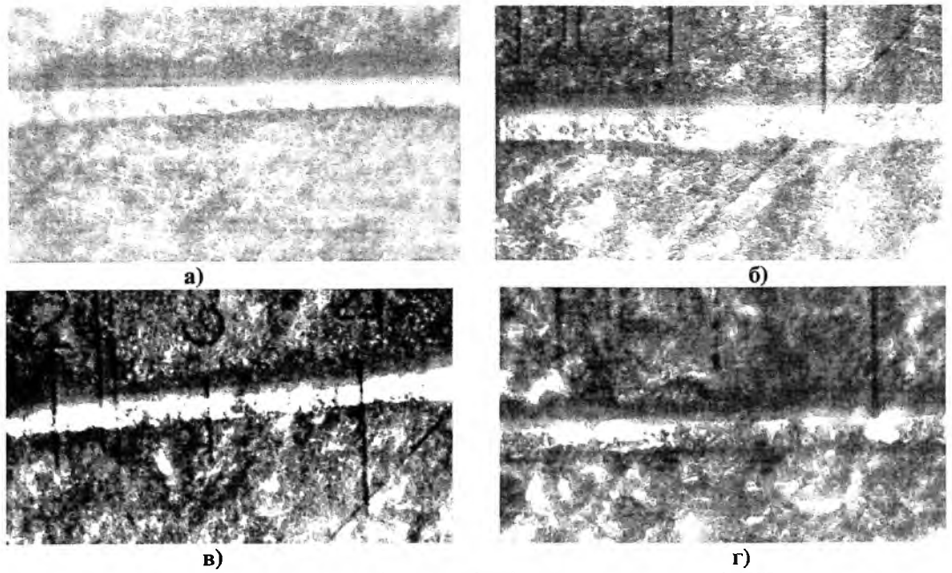


Рис. 14. Результати дряпання поверхні покриттів нітриду хрому на сталі 40Х при навантаженні на індентор 15 г після 10 хв. **(а)**; після 40 хв **(б)**; після 70 хв. **(в)**; після 90 хв. **(г)** імплантації х 800

Дзюба В.Л. – доктор технічних наук, завідувач кафедри технології машинобудування, професор;
Кляхіна Н.П. – доцент, завідувач кафедри загальної фізики та технічної механіки Інституту хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне);
Васецька Л.О. – аспірант кафедри технології машинобудування Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля

[1] П.И. Игнатенко, Н.А. Кляхина, М.Ю. Бадекин. Структура и свойства пленок нитридов различных металлов, полученных методом ионной имплантации // *Неорганические материалы*, **41** (1), сс. 40-45 (2005).
[2] *Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками.* Под ред. Дж.М. Поута, Г. Фоти, Д.К. Джекобсона. Машиностроение, М. 424 с. (1987).
[3] *Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы.* Перевод с англ. под ред. д-ра физ.-мат. наук проф. В.С.Вавилова. Мир, М. 332 с. (1980).
[4] Б.У. Асанов, В.П. Макаров. Нитридные покрытия, полученные вакуумно-дуговым осаждением // *Вестник КРСУ*, (2), сс. 21-24 (2002).
[5] А.Ф. Буренков. *Таблицы пространственных пробегов веществ.* М. 382 с. (1980).
[6] В.Л. Дзюба, Н.А. Кляхина, Л.А. Васецкая. Исследование влияния режимов имплантации ионов на физико-механические свойства стали // *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*, (5), сс. 249-253 (2009).
[7] П.А. Тополянский Исследование адгезионных свойств и механизма образования покрытия, наносимого методом финишного плазменного упрочнения. Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки // *Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки : VII Междунар. практическая конференция-выставка*, сс. 316-333 (2005).
[8] В.А. Коновалов, Д.Н. Терпий. Кинетика нарастания и свойства наноструктурных пленок диборида гафния // *Журнал технической физики*, **79** (7), сс. 96-100 (2009).

V.L. Dzyuba[1], N.A Klyahina[2], L.A. Vasetskaya[1]

Surface Modification Of Fine Drawing Tool By Titanium, Chromium And Nitrogen Ions

[1] *East Ukrainian National University named after Volodymyr Dal, 20 a Youth Blok, Lugansk, 91034, Ukraine, e-mail: vasetskaya@iht.lg.ua.*
[2] *Rubezhnoye Institute of Chemical Technologies of the East Ukrainian National University named after Volodymyr Dal, 31 Lenin St., city Rubezhnoye, Lugansk region, 93009, Ukraine, e-mail: klyahina@iht.lg.ua.*

Modified coatings of titanium nitride and chromium on structural alloy steel bases have been produced by the ion implantation method. Their structure and physical properties have been studied. Modified layers produced using a titanium target have been found to have high hardness and adhesion, the surface of structural alloy steels modified by chromium nitride having good plastic properties.

Key words: ion implantation, titanium nitride, chromium nitride, adhesion, modified coating, the microhardness.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 478-482

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 478-482

PACS: 77.80.DJ, 77.80.B, 77.55.HF

ISSN 1729-4428

Д.В. Кузенко[1, 2], В.М. Іщук[1], А.І. Бажин[2], М.А. Спірідонов[1]

Вплив температури відпалу на релаксаційні процеси у п'єзокераміці $Pb(Zr,Ti)O_3$

[1] Науково-технологічний центр "Реактивелектрон" НАН України,
м. Донецьк, 83096, вул. Бакинських комісарів, 17-А, E-mail: danil.kuzenko@gmail.com.
[2] Донецький національний університет, м.Донецьк, 83055, вул.Університетська, 24,

Представлені результати вивчення впливу температури відпалу на релаксаційні процеси у п'єзокераміці цирконату-титанату свинцю після гарту зразків до кімнатної температури - релаксація є довготривалою. Встановлено наявність двох температурних інтервалів відпалу, що характеризуються зворотними і незворотними змінами діелектричних параметрів. Температура Td, що розділяє ці інтервали, проявляється на температурних залежностях поляризації та зворотньої діелектричної проникності і визначається руйнуванням дипольного впорядкування нижче точки Кюрі.

Пропонується механізм довготривалої релаксації, обумовленої захопленням заряду, що виділився при відпалі зразків, вакансіями кристалічної гратки ЦТС.

Ключові слова: п'єзокераміка, ЦТС, релаксація, деполяризація, дефекти решітки, вакансії

Стаття поступила до редакції 18.10.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

П'єзоелектрична сегнетоелектрична (СЕ) кераміка є важливим класом функціональних матеріалів [1, 2]. В останні роки, у зв'язку з жорсткістю в усьому світі вимог щодо безаварійної роботи пристроїв з рухомими робочими частинами, на виробництвах, всіх видах транспорту в практику лавиноподібним потоком входить використання різного роду сенсорів.

Робочими елементами зазначених датчиків є п'єзоелектричні керамічні елементи (ПКЕ). У багатьох випадках ці елементи працюють у режимі «стоп-старт», тобто режим роботи змінюється режимом очікування. Експлуатація елементів у такому режимі показала, що на сьогоднішній день недостатньо вивченими виявилися релаксаційні властивості матеріалів в режимі очікування після зняття зовнішніх впливів [3 - 6].

У зазначених роботах (як і в більшості інших) досліджується поведінка елементів у процесі впливу зовнішніх факторів. Метою цієї роботи є дослідження релаксаційної поведінки діелектричної проникності п'єзокерамічного елемента після температурного впливу на нього (короткочасного нагріву). В якості об'єкта досліджень обрано п'єзоелектричну кераміку на основі твердого розчину цирконата-титанату свинцю (ЦТС - Pb(Zr1-xTix)O3). Показано, що релаксація є довготривалою, обговорюються механізми такої релаксації.

I. Методика експерименту

Для проведення досліджень використовували дискові п'єзокерамічні елементи стандартних розмірів (d = 10 мм, h = 1мм) [7], п'єзоелектричні елементи на основі твердого розчину (Pb0,95Sr0, 05)(Zr0,53Ti0,47)O3, були виготовлені з шихти промислової марки ЦТССт-3 [7]. На діаграмі фазових станів «склад (Zr/Ti)-температура» системи ЦТС даний твердий розчин знаходяться в центрі морфотропной області - області співіснування ромбоедрічної (Rh) і тетрагональної (T) фаз в обсязі зразків.

Зразки отримані за традиційною керамічною технологією шляхом двустадійного спікання при 850 і 1200 оС. Однофазність зразків контролювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 з використанням відфільтрованого Cu-Kα випромінювання. Якість спечених заготовок визначали за величиною залишкової пористості (не більше 0,2 %). На поверхні нанесені срібні електроди. Поляризацію проводили при температурі 120 0С у кремній органічній рідини ПЕС-5 в постійному електричному полі напруженістю 3 кВ/мм протягом 1 години з подальшим охолодженням у полі аж до кімнатної температури. Вимірювання поляризації елементів при кімнатній температурі проведені з використанням модернізованої схеми Сойєра-Тауера на частоті $2 \cdot 10^3$ Гц.

Температурні вимірювання діелектричної проникності проводили на частоті 1 кГц в змінному електричному полі напруженістю 0,3 В/мм. Залежності залишкової поляризації від температури отримані шляхом інтегрування електричного заряду, що виділився при температурної деполяризації поляризованих елементів.

Підготовку зразків до вимірювання релаксаційних параметрів (старіння) здійснювали за такою схемою. Нагрівання зразків проводили в малоінерційній електропечі з хромель-алюмелевой (ХА) термопарою. Температура ізотермічної витримки становила від 80 до 350 оС, час витримки при кожній температурі – 10 хв., з подальшим швидким охолодженням до кімнатної температури. Температуру вимірювали диференціальної мікротермопарой ХА з точністю ± 0,05 0С. Після швидкого охолодження (гарту) до кімнатної температури (20 оС) проводили старіння зразків при цій температурі і вимірювання діелектричної проникності протягом 100 годин.

Результати експерименту та їх обговорення

Залежності діелектричної проникності від часу старіння в лінійному і логарифмічному масштабі часу наведені на рис. 1. Всі експериментально виміряні значення діелектричної проникності підпорядковуються закону:

$$\varepsilon(t)/\varepsilon 0 = -A \cdot \ln(t) + B \qquad (1)$$

де t – час старіння (час після гарту зразка), ε(t) - значення діелектричної проникності в момент часу t, ε0 - початкове значення проникності (до початку термічного відпалу). Цей вираз можна переписати у вигляді, який прийнятий при вивченні релаксаційних процесів:

$$\varepsilon(t)/\varepsilon 0 = -A \cdot \ln(t/t0) \qquad (2)$$

де $t = \exp(B/A)$.

Як видно з рис. 1, можна виділити температуру Td = 260 оС, а температурний інтервал, в якому проведено відпал образів перед загартуванням, можна розбити на два: Твідп < Td і Твідп > Td. Температура Td характеризується двома характерними ознаками. По-перше, діелектрична проникність після відпалу при температурах Твідп < Td зростає, після відпалів вище температури Td діелектрична проникність знижується. По-друге, в процесі старіння в першому випадку (Твідп < Td) діелектрична проникність повертається до свого початкового значення, тобто в процесі нагріву і подальшого старіння у зразку відбуваються оборотні процеси. У другому випадку (Твідп > Td) у процесі старіння діелектрична проникність до свого початкового значення не повертається, а в процесі відпалу та старіння відбулися незворотні зміни. Ще однією особливістю температури Td є те, що при відпалі нижче цієї температури діелектрична проникність зростає, а при відпалу вище Td - знижується. На температурних залежностях коефіцієнтів А і В при температурі Td спостерігаються максимуми (рис. 2).

Для з'ясування фізичної природи температури Td проведені вимірювання температурних залежностей діелектричної проникності і залишкової поляризації. На рис. 3 показані залежності від температури діелектричної проникності, залишкової поляризації та зворотньої діелектричної проникності. На сукупності цих залежностей температура Td виявляється повною мірою. Не дивлячись на те, що температура Td значно нижче точки Кюрі Tc

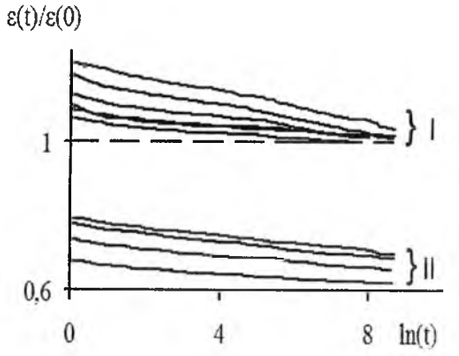


Рис. 1. Залежність від часу діелектричної проникності після ізотермічної витримки при різних температурах : I – 100 – 260 °C, II – 260 – 350 °C.

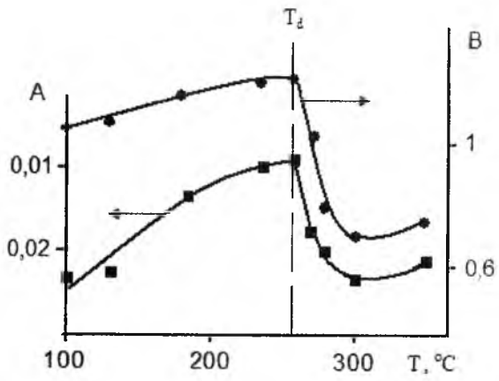


Рис. 2. Температурна залежність коефіцієнтів А і В.

досліджуваного твердого розчину, деполяризація зразка починається при T = Td. У той же час, максимум температурної залежності ε(t) відповідає точці Tc. У точці Td залежність зворотного діелектричної проникності відхиляється від класичної лінійної.

Перед тим як перейти до з'ясування механізмів релаксації нагадаємо результати роботи [8], в якій проведено вивчення релаксації на керамічних зразках того ж твердого розчину, який досліджено в цій роботі. В якості зовнішніх факторів, короткочасний вплив яких виводило зразки з рівноважного стану, були залучені температура, одновісний тиск, електричне поле тієї ж полярності, що і полярність залишкової поляризації, і протилежною. У всіх випадках, не залежно від фізичної природи зовнішнього впливу, при старінні зразків виконувався загальний релаксаційний закон (1).

В усіх наведених прикладах (і в цій роботі в тому

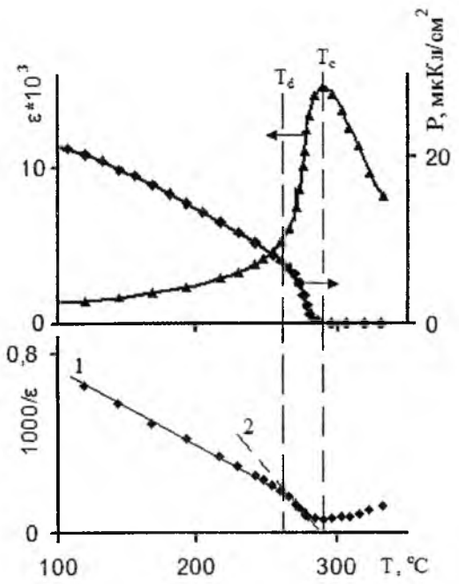


Рис. 3. Температурні залежності діелектричної проникності, поляризації та зворотної діелектричної проникності.

числі) зовнішні впливи призводять до часткової деполяризації елементів, внаслідок чого на поверхні зразків виділяється нескомпенсованого полем поляризації електричний заряд (пірозаряд). Після зняття зовнішнього впливу залишкова поляризація або оборотним чином повертається до вихідного стану (якщо вплив було відносно слабким), або не повертається (частково незворотний процес). Разом з цим відбувається зв'язування виділився раніше електричного заряду. Температура Td як раз і розділяє температурні інтервали оборотного і необоротного зміни залишкової поляризації. Результати теоретичних розрахунків, наведені в [9], показують, що упорядковано однополярної стан доменної структури сегнетоелектричних пластини при нагріванні руйнується до досягнення точки Кюрі. Різниця між температурами руйнування монодоменних і полідоменного станів може досягати 10 °С (і навіть більше) в ідеальному монокристалі. У полікристалічних зразках (а саме такими є керамічні елементи, які використані в цій роботі) внаслідок додаткових механічних напруг на межах зерен, цей інтервал може бути значно ширше. Такий механізм повністю підтверджується результатами температурних вимірювань, наведених на рис. 3 - інтервал Tc-Td складає 30 °С.

Разом із зазначеним вище процесом відбувається захоплення електричного заряду, що виділився при зовнішніх впливах на сегнетоелектричний керамічний елемент, дефектами кристалічної решітки. Такими в кераміці ЦТС переважно є кисневі вакансії в аніонній підгратці і свинцеві вакансії в А-підгратці перовскітної кристалічної структури ЦТС [10 - 13]. Виникають порушені центри, відокремлені від основного станів потенційним бар'єром [12, 14]. Як зазначено в роботах [15, 16], місцями найбільшої концентрації обговорюваних дефектів є поверхня зразків і неоднорідності, у якості яких в керамічних елементах в найбільшій мірі є кордону зерен.

Висота бар'єру складає для різних центрів від 0,3 до 1,5 eV. Після гарту зразків, повернення залишкової поляризації до початкового стану та скріплення виділився раніше заряду, починається процес релаксації заряджених вакансій (F-центрів) до основного стану. Що вивільняється в процесі релаксації заряд зв'язується електричним полем залишкової поляризації. За вказаних вище висотах потенційного бар'єра час, необхідний для відновлення початкового стану, становить від декількох десятків до декількох сотень годин. Саме такі часи релаксації ми спостерігали і в цій роботі, і в роботі [8] при зовнішніх впливах різної природи. Ми провели також оцінку висоти потенційного бар'єру, який визначає релаксаційний процес (1), виходячи з результатів наших експериментів. Отримані значення в інтервалі 0,1-1,0 eV. Ці оцінки підтверджують, що в якості фізичного чинника, що визначає релаксацію в наших експериментах, виступають вакансії кристалічної решітки.

Запропонована нами модель релаксації дозволяє пояснити, чому у всіх випадках після зовнішніх впливів відбувається зменшення діелектричної проникності. Звернемося до рис. 4, на якому наведена петля гістерезису діелектричної проникності п'єзоелемента ЦТССт-3. Виділення електричного

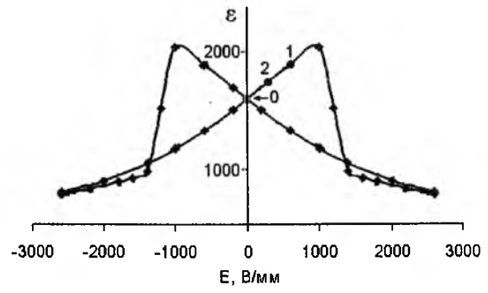


Рис. 4. Петля гістерезису діелектричної проникності

заряду в процесі часткової деполяризації поляризованого зразка призводить до появи деякого електричного поля спрямованого уздовж напрямку поляризації. Відбувається перехід по гістерезисних петлі з точки 0 в точку 1. Після зняття впливу і загартування зразка велика частина заряду, що виділився, зв'язується і створюване ним поле зменшується, відбувається швидкий перехід по петлі з точки 1 в точку 2. Внаслідок того, що частина заряду зв'язана вакансіями кристалічної решітки, зразок схильний до дії «зовнішнього для нього» електричного поля. Тому діелектрична проникність вище початкового значення. І тільки при релаксації заряджених центрів в початковий стан це поле звертається в нуль, а проникність повертається до початкового значення.

Висновки

При дослідженні впливу температури відпалу на релаксаційні процеси у п'єзокераміці $Pb(Zr,Ti)O_3$ встановлено наявність двох температурних інтервалів відпалу, що характеризуються зворотними і незворотними змінами діелектричних параметрів. Температура Td (Td = Tc – 30 °C), яка розділяє вказані інтервали, пов'язана з початком процесу деполяризації, що супроводжується руйнуванням доменної структури.

Для пояснення довготривалої релаксації діелектричних властивостей після охолодження зразків запропоновано наступну модель. Під час нагрівання зразків виникає електричний заряд, частина якого після охолодження закріплюється дефектами структури. В кераміці ЦТС такими дефектами переважно є кисневі вакансії в аніонній підгратці і свинцеві вакансії в А-підгратці перовскітної кристалічної структури. Довготривала релаксація заряду викликає релаксацію діелектричних властивостей зразків.

Кузенко Д.В. – м.н.с. науково-технологічного центру «Реактивелектрон» НАНУ, аспірант кафедри нанофізики Донецького національного університету;
Іщук В.М. – доктор фіз-мат. наук, пров.н.с. науково-технологічного центру «Реактивелектрон» НАНУ;
Бажин А.І. – доктор фіз-мат. наук, професор кафедри нанофізики Донецького національного університету;
Спірідонов М.А. – с.н.с. науково-технологічного центру «Реактивелектрон» НАНУ.

[1] Дж. Барфут, Дж. Тейлор. *Полярные диэлектрики и их применение.* Мир, М. (1981).
[2] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. *Пьезоэлектрическая керамика.* Мир, М. 1974.
[3] C.S. Ganpule, A.L. Roytburd, V. Nagarajan, B.K. Hill, S.B. Ogale, E.D. Williams, R. Ramesh, J.F. Scott. Polarization relaxation kinetics and 180° domain wall dynamics in ferroelectric thin films // *Physical Review B*, **65**, pp. 014101 1-7 (2001).
[4] D. Zhoua, M. Kamlah. Determination of room-temperature creep of soft lead zirconate titanate piezoceramics under static electric fields // *J. Appl. Phys.*, **98**, p. 104107 (2005).
[5] E.M. Bourim, H.-Y. Kim, J.-S. Yang, J.-W. Yang, K.-S. Woo, J.-H. Song, S.-K. Yun. Creep behavior of undoped and La–Nb codoped PZT based micro-piezoactuators for micro-optical modulator applications // *Sensors and Actuators A*, **155**, pp. 290–298 (2009).
[6] S.-J. Kima, J. H. Kima, C.-H. Lee. Domain switching and creep behavior of a poled PZT wafer under through-thickness electric fields at high temperatures // *Acta Materialia,* **58**, pp. 2237-2249 (2010).
[7] ОСТ 110444-87 Материалы пьезокерамические. Технические условия.
[8] D.V. Kuzenko, V.M. Ishchuk, A.I. Bazhin, N.A.Spiridonov. Relaxation processes in hard piezoelectric ceramics // *Functional materials*, **16**(4), (2009).
[9] Е.В. Ченский. Термодинамическое соотношение для доменной структуры сегнетоэлектриков // *Физика твердого тела*, **14**(8), сс. 2241-2246 (1972).
[10] L. Hong, A. K. Soh, Q. G. Du and J. Y. Li. Interaction of O-vacancies and domain structures in single crystal $BaTiO_3$: Two-dimensional ferroelectric model // *Phys. Rev. B*, **77**, p. 094104 (2008).
[11] C. H. Park, D. J. Chadi. Microscopic study of oxygen-vacancy defects in ferroelectric perovskites // *Phys. Rev. B*, **57**, R13961 (1998).
[12] A. Stashans, S.Serrano, P. Medina. A quantum-chemical study of oxygen-vacancy defects in $PbTiO_3$ crystals // *Physica B*, **381**, pp. 82-89 (2006)
[13] E. Cockayne and B. P. Burton1. Dipole moment of a Pb-O vacancy pair in $PbTiO_3$ .// *Phys. Rev. B*, **69**, p. 144116 (2004).
[14] E.A. Kotomin, R.I. Eglitis, G. Borstel. Quantum chemical modelling of point defects in KNbO3 perovskite crystals // *Computational Materials Science*, **17**, pp. 290-298 (2000).
[15] А.Н. Павлов, И.П. Раевский, В.П. Сахненко. Особенности диэлектрической проницаемости поликристаллических сегнетоэлектриков (роль областей Шотки) // *Физика твердого тела*, **45**(10), сс. 1875-1879 (2003).
[16] S. Gottschalk, H. Hahn, S. Flege, A. G. Balogh. Oxygen vacancy kinetics in ferroelectric $PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$ // *J. Appl. Phys.* **104**, p. 114106 (2008).

D.V. Kuzenko[1,2], V.M. Ishchuk[1], A.I. Bazhin[2], N.A.Spiridonov[1]

Effect of Annealing Temperature on the Relaxation Process in Piezoceramics Pb(Zr,Ti)O_3

[1] STC "Reaktivelektron" NAS of Ukraine, 83096 Donetsk, st. Bak. commissars, 17-A, Ukraine
[2] Donetsk National University, 83055 Donetsk, st.Universitetskaya, 24, Ukraine

The influence of annealing temperature on the relaxation processes in lead zirconate titanate piezoceramic after quenching to room temperature was studying. It was shown the said relaxation processes are a long-time. Two temperature ranges of annealing with reversible and irreversible changes in dielectric parameters take place. Temperature T_d, separating reversible and irreversible regions, manifested in the temperature dependences of the polarization and the inverse dielectric constant and is defined by destruction of the dipole ordering below the Curie point. A mechanism of long-time relaxation, considering the entrapment of charges, evolved in the annealing process, by vacancies in PZT lattes is suggested.

Key words: piezoceramics, PZT, relaxation, depolarization, lattice defect, vacancy.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 483-489

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 483-489

УДК 546.57.641.665

ISSN 1729-4428

О.М. Герцик[1], М.О. Ковбуз[1], О.А. Єзерська[2], Т.Г. Переверзєва[1], Л.М. Беднарська[1]

Вплив термічної та магнітної обробки на антикорозійну стійкість аморфних сплавів $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка, вул Кирила і Мефодія, 6, м Львів, 79005, Україна,e-mail: o_hertsyk@yahoo.com
[2]Department of Adhesive Bonding Technology and Surfaces, Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Wiener Str. 12, D-28359 Bremen, Germany

Електрохімічними методами (потенціометрія, вольтамперометрія, електрохімічна імпедансна спектроскопія) та рентгеноспектральним мікроаналізом досліджено вплив різнотемпературної термообробки та дії змінного магнітного поля на хімічний опір легованих Ni, Cu, Mo, Nb аморфних сплавів на основі Fe у агресивних водних середовищах.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, термічна обробка, змінне магнітне поле.

Стаття поступила до редакції 17.11.2009; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Розвиток електромереж передбачає створення нових конструкцій з сучасних матеріалів надійніших та екологічно безпечних. Виробництво таких матеріалів, у вигляді аморфних та нанокристалічних сплавів на основі заліза, налагоджене в Інституті металофізики НАН України. Елементний склад легуючих додатків і структура аморфних металевих сплавів (АМС) на основі заліза визначає їх фізичні та хімічні властивості і, тим самим, можливість широкого застосування, зокрема, як магнітопровідних та конструкційних матеріалів в техніці і медицині [1]. Однак, тільки комплексне вивчення активності поверхні аморфних сплавів внаслідок дії агресивних умов їх експлуатації та фізичних напруг може бути підставою для цільового використання та тривалого збереження їх якості [2-10].

I. Методика експерименту

Стрічки аморфних металевих сплавів, товщиною 0,03 мм, отримані шляхом швидкого гартування розплаву на поверхні мідного барабану, що обертається з високою швидкістю (40 м/с). Швидкість гартування сплаву ~ 10^6 К/с. В результаті такої технології виготовлення стрічок АМС розрізняють контактний (к) і зовнішній (з) бік, який безпосередньо не контактує з охолоджуючим елементом і за фізико-хімічними властивостями відрізняється від контактного боку [2,3]. Аморфні сплави $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ призначені для використання як магнітопровідники в трансформаторних пристроях, дроселях, елементах магнітних ключів та генераторів, магнітних підсилювачах і т.д. Особливо ефективні в області підвищених (> 400 Гц) і високих частот внаслідок низьких величин питомих втрат та високої динамічної проникності. Порівняно з найчастіше використовуваними феритами, вони дозволяють знизити масу перетворюючого пристрою в 1,5 - 2 рази.

Потенціометричні та вольтамперометричні дослідження проводилися за допомогою потенціостату Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R в гальванічному елементі типу: АМС-електрод|0,5 М водний NaCl|Ag/AgCl/KCl. Початкове (E_o) та стаціонарне (E_c) значення потенціалів, швидкість (v) та час (t) встановлення стаціонарного потенціалу визначали із залежності потенціалу від часу.

Електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС) проводилась з використанням Autolab®/PGSTAT-20 з частотним аналізатором та диференціальним електрометричним підсилювачем (Eco Chemie B.V. the Netherlands) з подальшою обробкою відповідними комп'ютерними програмами.

Термічна обробка зразків аморфних сплавів здійснювалась в муфельній печі типу СНОП-16.2.5./9-Н5 в температурному інтервалі 373 – 473 К.

Таблиця 1

Потенціометричне дослідження взаємодії АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ з водними розчинами натрій хлориду різної концентрації

C_{NaCl}, моль/л	Поверхня	E_o, В	E_c, В	ΔE, В	t, с	$v \cdot 10^3$, В/с
0,50	к	-0,490	-0,700	0,210	710	2,44
	з	-0,484	-0,696	0,212	900	1,32
0,25	к	-0,525	-0,69	0165	780	1,02
	з	-0,487	-0,683	0,196	900	1,60
0,15	к	-0,491	-0,665	0,174	900	1,28
	з	-0,505	-0,697	0,192	900	1,58
0,05	к	-0,521	-0,674	0,153	840	1,38
	з	-0,516	-0,667	0,151	900	1,22

Таблиця 2

Потенціометричне дослідження взаємодії АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ з водними розчинами натрій хлориду різної концентрації

C_{NaCl}, моль/л	Поверхня	E_o, В	E_c, В	ΔE, В	t, с	$v \cdot 10^3$, В/с
0,50	к	-0,435	-0,496	0,061	1260	0,45
	з	-0,398	-0,492	0,094	1380	0,53
0,25	к	-0,436	-0,458	0,022	1380	0,21
	з	-0,396	-0,476	0,080	1440	0,95
0,15	к	-0,291	-0,474	0,184	480	1,81
	з	-0,253	-0,471	0,218	900	1,82
0,05	к	-0,397	-0,482	0,085	660	0,56
	з	-0,350	-0,485	0,135	840	1,30

Тривалість ізотермічної обробки 1 година.

Змінне магнітне поле (ЗМП) частотою 50 Гц створювалось у спеціально сконструйованому пристрої. Тривалість експозиції зразка у ЗМП - 30, 60 хв.

Елементний склад поверхні стрічки АМС досліджено методом рентгеноспектрального зондового мікроаналізу (РСМ). Спектральний склад рентгенівського випромінювання аналізували дифракційним спектрометром DS-130C.

II. Результати експерименту та їх обговорення

На швидкість і механізм анодного процесу розчинення металів, особливо підгрупи заліза, помітно впливає склад розчину [2 - 4], тобто наявність агресивних домішок. Існує певна закономірність впливу концентрації хлориду натрію, в розчинах якого найчастіше проводиться оцінка електрохімічної активності металів при зміні агресивності середовища. Найагресивнішим є 0,5 М розчин солі, що пов'язано з особливостями розчинності кисню у воді, оскільки у всьому діапазоні концентрацій натрій хлориду розчинення поверхні лімітується кисневою деполяризацією.

Зміна концентрації натрій хлориду в межах (0,05 ÷ 0,50) М приводить до зсуву значень стаціонарного потенціалу АМС – електродів у катодний бік (табл. 1, 2). Така зміна електрохімічних параметрів свідчить про інтенсифікацію процесу розчинення. Очевидно, при нижчих концентраціях іонів хлору утворюється щільніший захисний шар.

Підвищена стійкість аморфних сплавів в агресивних середовищах є наслідком не тільки однорідної структури, але переважно зумовлена присутністю на поверхні сплавів захисної плівки специфічної будови і складу [2-7]. Практичне використання АМС на основі феруму для конструкційних матеріалів, зокрема, в електроенергетиці, передбачає їх використання в температурному інтервалі 293 – 493 К із збереженням магнітних властивостей. Зміна складу

Таблиця 3

Зміна складу поверхні (мас. %) АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ внаслідок різної тривалості термообробки при температурі 670 К

Тривалість термообробки,	Fe	Ni	Mo	Si, B
0	97,2	1,1	1,0	0,7
5	94,4	1,3	0,6	3,7
24	94,4	1,2	0,2	4,6
Шихта	91,1	1,2	1,0	6,7

Таблиця 4

Потенціометричне дослідження корозії АМС у 0,5 М водному розчині NaCl після попередньої одногодинної термообробки

Сплав	T, К	Бік	E_o, В	E_c, В	ΔE, В	t, с	$v \cdot 10^3$, В/с
$Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$	293	к	-0,37	-0,62	0,25	2280	1,6
		з	-0,57	-0,71	0,14	600	1,3
	373	к	-0,26	-0,55	0,19	2700	0,9
		з	-0,51	-0,65	0,14	780	1,2
	473	к	-0,51	-0,68	0,17	1740	1,2
		з	-0,45	-0,70	0,25	2640	1,4
$Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$	293	к	-0,43	-0,49	0,06	1380	0,53
		з	-0,39	-0,49	0,10	1560	0,62
	373	к	-0,40	-0,49	0,08	1920	0,38
		з	-0,41	-0,50	0,08	1260	0,66
	473	к	-0,23	-0,38	0,15	2400	0,67
		з	-0,20	-0,36	0,16	1980	0,68

поверхні при нагріванні (табл. 3) може зумовлювати також і зміну корозійної стійкості.

Вплив попередньої термообробки в межах від 373 К до 473 К на електрохімічні параметри корозії аморфних сплавів є неоднозначним. Так для АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ відпал в такому температурному інтервалі (табл. 4, рис. 1) приводить до незначного зсуву значення стаціонарного потенціалу в катодний бік, тобто при термообробці підвищується кристалічність сплаву та частково руйнується захисна поверхнева плівка, що знижує його корозійну стійкість і приводить до окрихчення. У випадку АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ підвищення температури попередньої обробки зумовлює зсув значень стаціонарного потенціалу в анодний бік (рис. 1), тобто підвищується корозійна стійкість як

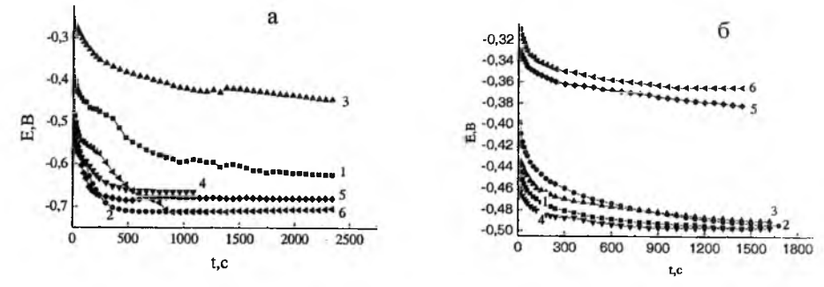


Рис. 1. Кінетика встановлення стаціонарного потенціалу контактного (1, 3, 5) та зовнішнього (2, 4, 6) боків АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ (а) та $Fe_{73,1}Cu_1Nb_3Si_{15,5}B_{7,4}$ (б) до (1, 2) та після 1-о год. термообробки при 373 К (3,4) і при 473 К (5,6) у 0,5М NaCl.

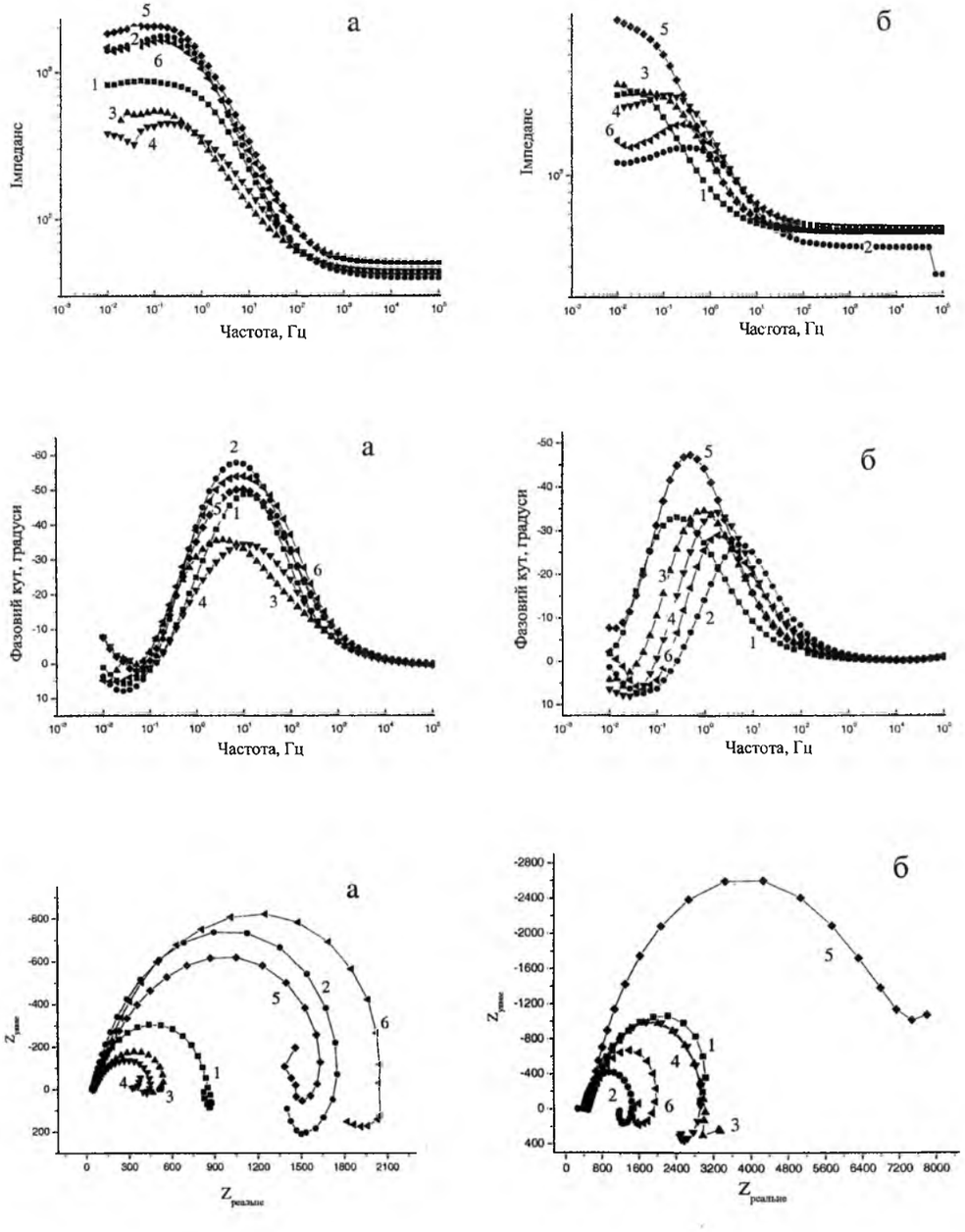


Рис. 2. Залежність модуля імпедансу і фазового кута від частоти струму та криві Найквіста для контактного(1, 3, 5) та зовнішнього (2, 4, 6) боків АМС $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ (1, 2) та після попередньої термообробки при 373 К (3, 4) та 473 К (5, 6) у 0.5 М (а) та 0,05 М (б) водному розчині NaCl.

зовнішньої, так і контактної поверхонь.

Електрохімічна імпедансна спектроскопія дозволяє оцінити не тільки рівень загальної корозії, але окремо і вклад дефектних ділянок, а також процесів на бездефектних ділянках як результат щільних оксидних покривів. ЕІС, практично, дозволяє вимірювати опір, який створюють оксидні покриви транспортові молекул води, оксигену та іонам до поверхні металу. Для розрахунку складових імпедансу використовували схему, складену з двох резисторів та конденсатора ($R_1(Q_{dl}R_2)$), де R_1 – опір електроліту, R_2 – опір переносу заряду та Q_{dl} – елемент сталої фази, що характеризує ємність подвійного електричного шару. Така електрична схема є задовільна при умові взаємопроникнення оксидних поверхневих шарів (табл. 5, рис. 2). Результати оцінки зміни корозійної стійкості сплавів, одержані методом потенціометрії, корелюють з результатами, одержаними методом електрохімічної імпедансної спектроскопії

Таблиця 5

ЕІС параметри АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ після попередньої одногодинної термообробки у водних розчинах NaCl

T, K	Бік	R_1, Ом	E, В	R_2, Ом	$Q_{dl} \cdot 10^4$, $Ф \cdot см^{-2}$	α	R_f
0,5 М NaCl							
293	к	44,47	-0,68	834.1	1,68	0,80	0,84
	з	41,08	-0,68	1873	1,32	0,82	0,66
373	к	43,24	-0,68	609.7	6,74	0,64	3,37
	з	43,92	-0,66	439.8	3,83	0,69	1,92
473	к	50,88	-0,66	1767	1,52	0,75	0,76
	з	49,66	-0,67	2251	1,24	0,77	0,62
0,05М NaCl							
293	к	473,2	-0,70	3680	5,66	0,69	2,83
	з	380,5	-0,64	1087	0,83	0,82	0,42
373	к	474,3	-0,71	2773	2,15	0,78	1,10
	з	509,3	-0,68	2632	1,15	0,81	0,58
473	к	480,3	-0,74	7376	2,10	0,80	1,10
	з	496,1	-0,67	1593	1,15	0,80	0,58

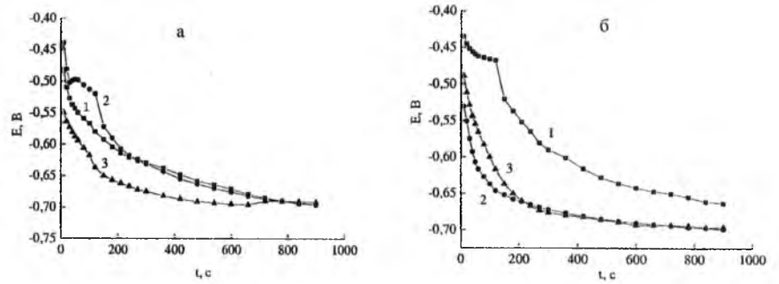


Рис. 3. Кінетика встановлення стаціонарного потенціалу зовнішнього (а) та контактного (б) боків АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ до магнітної обробки (1) та після витримування у ЗМП протягом 30 хв (2) та 60 хв (3) у 0,5 М водному розчині NaCl.

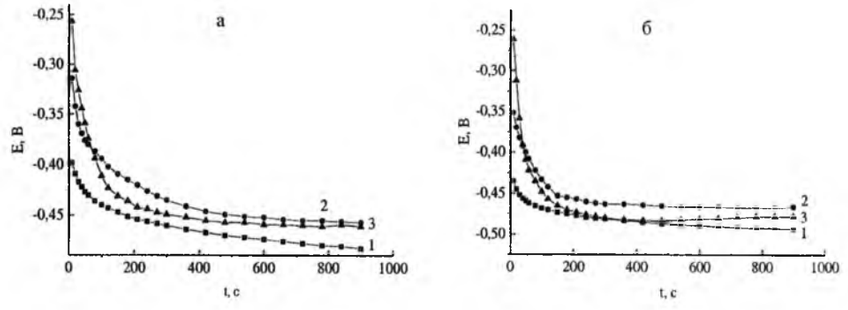


Рис. 4. Кінетика встановлення стаціонарного потенціалу зовнішнього (а) та контактного (б) боків АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ до магнітної обробки (1) та після витримування у ЗМП протягом 30 хв (2) та 60 хв (3) у 0,5 М водному розчині NaCl.

Магнітні поля, в яких використовуються аморфні феромагнетики на основі заліза, викликають нестабільність їх магнітних, механічних, корозійних властивостей, пов'язаних з протіканням зворотніх і незворотніх процесів структурної релаксації. Нами оцінено вплив змінних магнітних полів на корозійну активність конструкційних сплавів на основі заліза (рис. 3, 4).

У випадку АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ попереднє витримування у ЗМП активізує поверхню і зсувається в катодний бік. Очевидно, активні процеси зміни елементного складу починаються вже після 30 хвилинної експозиції (рис. 3). На основі електрохімічних параметрів можна вважати, що змінне магнітне поле викликає рух доменів та інтенсифікує процеси виходу атомів металу на

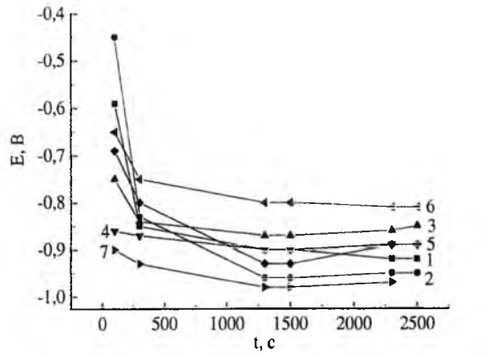


Рис. 5. Зміна потенціалу корозії контактного (1, 3, 5, 7) та зовнішнього (2, 4, 6) боків стрічки АМС Fe78.5Ni1.0Mo0.5Si6.0B14.0 до (1, 2), після попередньої одногодинної термообробки (3, 4) та послідовної термообробки (1 год) і ЗМП (30 хв) (5, 6), ЗМП 30 хв (7) з ν = 50 Гц у 0,5 М водному розчині NaCl.

поверхню аморфної стрічки. Необхідно зазначити, що чутливішою до дії магнітного поля є контактна поверхня.

Дія змінного магнітного поля на АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$, навпаки, стабілізує поверхню (рис. 4), що пов'язано з виходом на поверхню металів, які утворюють у кисневій атмосфері захисні шари. Тривалість експозиції в полі чинить суттєвий вплив лише на початкове значення потенціалу. Збільшення експозиції зумовлює зсув потенціалу в анодний бік.

Хоча найпоширенішим є використання АМС в режимах високих температур та магнітних полів, однак, теоретично і практично цікавим є також дослідження поперемінної дії відпалу та ЗМП на корозійну стійкість АМС. Попередньо відпалені (1 год) зразки АМС (373 – 673 К) піддавались намагнічуванню в ЗМП протягом 30 хвилин. Внаслідок цього змінюється хід вольтамперних кривих, особливо анодної вітки. В залежності від режиму попередньої обробки змінюється не тільки потенціал корозії (рис. 5), але й інтенсивність та співвідношення процесів пасивації, перепасивації та вторинної пасивації. Після відпалу при 373 К значення Е кор. АМС легованих Mo набуває додатніших значень. Струми корозії, при цьому, знижуються на порядок. З підвищенням температури відпалу інтервал пасивації, в основному, досягається при меншій тривалості поляризації, струми пасивації зростають. Очевидно пасиваційні плівки, які утворюються на поверхні АМС, відпалених при вищих температурах утворюються легше, однак є менш щільними і зворотні процеси їх розчинення протікають з помітною швидкістю.

Висновки

Аморфні сплави $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ і $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ із специфічним рівнем структурованості та оптимізованим елементним складом особливо цінні, як магніто провідники у широкому діапазоні частот зумовлених низькими питомими втратами і високою динамічною проникністю. Поряд з такими цінними властивостями ці феромагнітні аморфні сплави є чутливими до температурних змін і хімічно агресивних середовищ.

Одногодинна термічна обробка обидвох сплавів при 293, 373, 473 К приводить до зниження хімічного опору першого сплаву (табл.. 4), що, очевидно, пов'язано з дефектністю оксидних захисних покриттів, зумовленою частковою кристалізацією поверхневих шарів сплаву. Додатки Cu і Nb запобігають кристалізації [5,7,9]; Cu утворює стійкі оксиди, що ущільнюють захисні покриття і зумовлюють антикорозійну здатність, про що свідчить зсув значень $-E_c$ в анодний бік і помітно нижча швидкість руйнування (v; v/s) поверхні.

Визначена методом ЕІС зміна $R_2 = f (T, K)$ АМС – електроду $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ у 0,05 М і 0,5 М NaCl підтверджує високу опірність оксидних покривів транспортові молекул води, оксигену та зарядженим частинкам до поверхні металу. Поперемінна активація поверхні термообробкою і намагнічуванням у ЗМП приводить до ущільнення оксидних шарів і зсуву потенціалів корозії у анодний бік. Отже, можна вважати, що в результаті почергової активації оксидних процесів зміцнюється захист поверхні АМС.

[1] А.П. Шпак, В.В. Маслов, В.К. Косенко. Ресурсозберігаючі технології виробництва нанокристалічних прецизійних магнітних матеріалів як складова інноваційного розвитку енергетичної та електротехнічної галузей промисловості України // *Наука та інновації*, **1**(3), сс. 92-111 (2005).

[2] O. Hertsyk, M. Kovbuz, L. Bednarska. Influence of metal component composition on the structure and electrochemical properties of amorphous alloys // *Book of abstracts XII International seminar on physics and chemistry of solids, Lviv, Ukraine, 28-31 May*, pp.145 (2006).

[3] L. Bednarska, S. Mudry, M. Kovbuz, B. Kotur, O. Hertsyk, G. Haneczok, M. Karolus. Nanocrystallization and structure of $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ amorphous alloy // *J. of Non-Cryst. Sol.*, **354**(35-39), pp. 4359-4362 (2008).

[4] О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Беднарська. Оцінка конкурентної дії хлорид-іонів на поверхню аморфного та кристалічного сплавів // *Вісник Львівського університету. Сер. хім.*, **(40)**, сс. 284-288 (2001).

[5] L. Bednarska, G. Haneczok, M. Kovbuz, B. Kotur, O. Hertsyk. Influence of Cu and Nb on the nanocrystallization and magnetic properties of the iron based amorphous alloys // *Фізико-хімічна механіка матеріалів,* **43**(6), сс. 122-124 (2007).

[6] С.І. Мудрий, Л.М. Беднарська, М.О. Ковбуз, О.М. Герцик, Б.Я. Котур. Трансформація структури при термо- та термомагнітній обробці аморфних сплавів на основі кобальту // *Металофізика і нові технології,* **27**(9), сс. 1187-1191 (2005).

[7] A. Chrobak, D. Chrobak, G. Heneczok, P. Kwapuliński, Z. Kwolek, M. Karolus. Influence of Nb on the first stage of crystallization in $Fe_{86-x}Nb_xB_{14}$ amorphous alloys // *Materials Science and Engineering,* **382**, pp. 401-406 (2004).

[8] A. Gupta, N. Bhagat, G. Principi, A. Maddalena, N. Malhotra, B.A. Dasannacharya, P.S. Goel, H. Amenitsch, S. Bernstorff. Nanocrystallisation of amorphous alloys: comparison between Furnace and current annealing // *Intermettallics*, **8**, pp. 287-291 (2000).

[9] N. Mattern, A. Danzing, M. Müller. Effect of Cu and Nb on crystallization and magnetic properties of amorphous $Fe_{77.5}Si_{15.5}B_7$ alloys // *Materials Science and Engineering A,* **A194**,-pp. 77-85 (1995).

[10] Y. R. Zhang, R. V. Ramanujan. Microstructural observations of the crystallization of amorphous Fe-Si-B based magnetic alloys // *Thin Solid Films*, **505**, pp. 97-102 (2006).

O.M. Hertsyk[1], M.O. Kovbuz[1], O.A.Yezerska[2], L.M.Bednarska[1], T.G.Pereverzeva[1]

Influence of Termal and Magnetic Treatment on Slushing Resistance of Amorphous Alloys $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ and $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$

[1]*Ivan Franko Lviv National University,Kyryla and Mefodiya Str. 6, UA-79005 Lviv, Ukraine,* o_hertsyk@yahoo.com
[2]*Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Wiener Str. 12, D-28359 Bremen, Germany*

By electrochemical methods (potentiometry, voltamperometry, impedance spectroscopy) and X – ray diffraction microanalysis explored influence of various temperature heat treatment and action of the alternating magnetic field on chemical resistance of alloyed Ni, Cu, Mo, Nb amorphous alloys on the basis of Fe in the aggressive water environments.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 490-499

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 490-499

УДК 536.46: 622.612

ISSN 1729-4428

С.Г. Орловська

Вплив колективного ефекту на характеристики високотемпературного тепломасообміну сукупностей поруватих вуглецевих частинок

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
Одеса, Україна, вул. Дворянська 2, 65082, (048) 723-62-27, svetor@rambler.ru

В результаті фізико-математичного моделювання проведено порівняльний аналіз високотемпературного тепломасообміну поодинокої вуглецевої частинки та частинок в умовах газозавису при різних концентраціях вуглецевого палива. Доказано, що на відміну від поодинокої частинки, в умовах газозавису залежність часу і температури горіння, критичного діаметру потухання від початкового діаметру частинок носять немонотонний характер. Виявлено інтервал початкових діаметрів, де спостерігається повне перетворення палива.

Ключові слова: вуглецева частинка, газозавис, високотемпературний тепломасообмін, стефанівська течія, спалахування, горіння, потухання.

Стаття поступила до редакції 09.09.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Дослідження високотемпературного тепломасообміну і кінетики хімічних перетворень вуглецевих частинок в умовах газозавису є актуальним, що пов'язано з необхідністю розробки ефективних методів використання дисперсних систем паливній енергетиці. Вуглецевий масив частинок порізаний величезною кількістю мікротріщин і пор, які, з'єднуючись між собою, утворюють велику внутрішню поверхню. Тому горіння вуглецевих частинок обумовлене хімічним реагуванням як на їх зовнішній поверхні, так і всередині - на поверхні пор. В даній роботі вивчається вплив колективного ефекту (концентрації частинок в газозависах) на високотемпературний тепломасообмін і кінетику хімічних перетворень поруватих вуглецевих частинок в нагрітому газі.

I. Фізико-математичне моделювання високотемпературних процесів в газозависах поруватих вуглецевих частинок

При топкових температурах хімічну взаємодію вуглецевої частинки з киснем сухого повітря можна представити у вигляді двох паралельних гетерогенних реакцій: $C+O_2=CO_2$ (I), $2C+O_2=2CO$ (II), а реакціями догорання CO в межах приведеної плівки та поновленням вуглекислоти на поверхні частинки можна знехтувати [1].

При $Bi<1$ рівняння нестаціонарної теплопровідності для частинки монодисперсного газозавису з граничними умовами 3-го роду, що задають теплообмін частинок з газом і стінками реакційної установки, приймає вигляд:

$$\frac{c\rho d}{6}\frac{\partial T}{\partial t}=q_{ch}-q_{\lambda.sf}-q_w,\quad T(t=0)=T_b, \qquad (1)$$

де c – питома теплоємність частинки, Дж/кг К; ρ – густина частинки, кг/м^3; d – діаметр частинки, м; T_b – початкова температура частинки, К; t – час, с; q_{ch} – сумарна густина хімічного тепловиділення на поверхні і в порах частинки, Вт/м^2; $q_{\lambda.sf}$ – густина теплового потоку біля поверхні частинки, Вт/м^2; q_w – густина теплового потоку випромінюванням від частинки до стінок реакційної установки, Вт/м^2.

Сумарна густина хімічного тепловиділення складається з густини тепловиділення за рахунок хімічних реакцій на зовнішній ($q_{ch,s}$) і внутрішній ($q_{ch,v}$) поверхнях частинки ($q_{ch}=q_{ch,s}+q_{ch,v}$), які визначаються концентраціями кисню на її поверхні і в об'ємі:

$$q_{ch,s}=(q_2k_2+q_2k_2)\rho_g n_{O_2,s}, \qно (2)$$

$$q_{ch.v}=(q_1k_1+q_2k_2)\rho_g\langle n_{O_2}\rangle_v\frac{F_v d}{6},\quad \rho_g=\rho_{g.0}\left(\frac{T_*}{T_0}\right),\quad T_*=\frac{T+T_g}{2}, \qquad (3)$$

де q_1, q_2 – теплові ефекти хімічних реакцій (I) і (II), розраховані на одиницю маси кисню, Дж/кг O_2; k_1, k_2 – константи швидкостей хімічних реакцій (I) і (II), м/с; ρ_g – густина газової суміші при температурі T_*, кг/м^3; $\rho_{g.0}$ – густина газової суміші при температурі T_0, кг/м^3 $n_{O_2,s}$ – відносна масова концентрація кисню на поверхні вуглецевої частинки; $\langle n_{O_2}\rangle_v$ – середнє за об'ємом частинки значення концентрації кисню; F_v – питома поверхня пор, м$^{-1}$; T_g – температура газу, К.

Середнє за об'ємом значення відносної концентрації кисню знайдемо з наближеного рішення задачі дифузії за наявності хімічних реакцій (I) і (II) усередині частинки:

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi^2\frac{\partial n_{O_2}}{\partial\xi}\right)-Se_v{}^2 n_{O_2}=0,\qquad \xi^2\frac{\partial n_{O_2}}{\partial\xi}\Big|_{\xi=0}=0,\ n_{O_2}(\xi=1)=n_{O_2,s}. \qquad (4)$$

Рішення цієї задачі має вигляд

$$n_{O_2}(\xi)=n_{O_2,s}\frac{1}{\xi^2}\frac{sh(Se_v\xi)}{shSe_v},\qquad Se_v=\sqrt{\frac{(k_1+k_2)r_s^2F_v}{D_v}}, \qquad (5)$$

де $\xi=r/r_s$ – безрозмірна координата; r, r_s – радіальна координата і радіус зовнішньої поверхні частинки, м; Se_v – внутрішній критерій Семенова; D_v – коефіцієнт внутрішньої дифузії, м^2/с.

Тоді для середнього значення концентрації кисню за об'ємом частинки отримаємо

$$\langle n_{O_2}\rangle_v=n_{O_2,s}\frac{k_v}{(k_1+k_2)}\frac{6}{F_v d},\qquad k_v=\frac{D_v}{r_s}(Se_v cthSe_v-1), \qquad (6)$$

де k_v – ефективна константа внутрішнього реагування, м/с.

Підставивши (6) в (3) і враховуючи (2), отримаємо

$$q_{ch,v}=\rho_g n_{O_2,s}(k_1q_1+k_2q_2)\frac{k_v}{(k_1+k_2)}, \qно (7)$$

$$q_{ch}=(k_1q_1+k_2q_2)P_v\rho_g n_{O_2,s},\quad P_v=1+\frac{k_v}{k_1+k_2}, \qно (8)$$

де P_v – величина, яка враховує внутрішнє реагування, при його відсутності $k_v=0$ і $P_v=1$.

З появою на поверхні частинки нових мас газоподібних продуктів хімічних реакцій (I) - (II), виникає стефанівська течія [2-4] – додатковий масовий і тепловий потоки всіх газоподібних компонент, направлених від поверхні частинки. Швидкість цієї течії можна знайти з умови незмінності тиску біля поверхні частинки.

Визначимо густини масових потоків біля поверхні частинки з урахуванням стефанівської течії. Густина масового потоку кисню $j_{O_2,s}$ складається із

молекулярного и стефанівського потоків і дорівнює сумарній швидкості зовнішнього і внутрішнього реагування

$$j_{O_2,s} = D_{O_2}\rho_g \left.\frac{\partial n_{O_2}}{\partial r}\right|_s - \left(\rho_g U\right)_s n_{O_2,s} = \left(k_1 + k_2\right) P_v \rho_g n_{O_2,s}, \quad (9)$$

де D_{O_2} – коефіцієнт дифузії кисню в повітрі, м^2/с; U_s – швидкість стефанівської течії на поверхні частинки, м/с.

Аналогічно для густин масових потоків $j_{CO_2,s}$ і $j_{CO,s}$ запишемо

$$j_{CO_2,s} = -D_{CO_2}\rho_g \left.\frac{\partial n_{CO_2}}{\partial r}\right|_s + \left(\rho_g U\right)_s n_{CO_2,s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_1 P_v \rho_g n_{O_2,s}, \quad (10)$$

$$j_{CO,s} = -D_{CO}\rho_g \left.\frac{\partial n_{CO}}{\partial r}\right|_s + \left(\rho_g U\right)_s n_{CO,s} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} k_2 P_v \rho_g n_{O_2,s}, \quad (11)$$

де $n_{CO_2,s}$, $n_{CO,s}$ – відносні масові концентрації двоокису і оксиду вуглецю на поверхні частинки; M_{CO_2}, M_{CO} – молярні маси двоокису і оксиду вуглецю, кг/моль.

Для густини потоку азоту запишемо рівняння

$$j_{N_2,s} = D_{N_2}\rho_g \left.\frac{\partial n_{N_2}}{\partial r}\right|_s + \left(\rho_g U\right)_s n_{N_2,s} = 0 \quad (12)$$

де $n_{N_2,s}$ – відносна масова концентрація азоту.

Використовуючи умову постійності тиску на поверхні частинки, що еквівалентно $n_{O_2} + n_{CO_2} + n_{CO} + n_{N_2} = 1$, і прийнявши, що коефіцієнти дифузії компонентів газової суміші рівні $D = D_{O_2} = D_{CO_2} = D_{CO} = D_{N_2}$, з (9)-(12) отримаємо, що масова швидкість стефанівської течії на поверхні частинки визначається хімічним перетворенням твердої частинки в газоподібні компоненти

$$\left(\rho_g U\right)_s = j_{CO_2,s} + j_{CO,s} - j_{O_2,s} - j_{N_2,s} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) P_v \rho_g n_{O_2,s}. \quad (13)$$

Залежності $n_{O_2}(r)$, $n_{CO_2}(r)$, $n_{CO}(r)$, $n_{N_2}(r)$ в межах приведеної плівки ($r_s < r < r_f$) знаходяться з рішення рівнянь дифузії і нерозривності для газоподібних компонент у вигляді:

$$\frac{n_j - n_{js}}{n_{jf} - n_{js}} = \frac{\exp(\xi) - 1}{\exp(\xi_{sf}) - 1}, \quad (14)$$

$$\xi = \frac{U_s r_s}{D}\left(1 - \frac{r_s}{r}\right), \quad \xi_{sf} = \frac{(\rho_g U)_s r_s}{\rho_g D} \approx \frac{U_s r_s}{D} = \frac{U_s}{\beta}, \quad \beta = \frac{D}{r_s}, \quad (15)$$

де $j = 1$ для O_2, $j = 2$ для CO_2, $j = 3$ для C і $j = 4$ для N_2; ξ_{sf} – безрозмірна швидкість стефанівської течії на поверхні частинки.

Тоді з (13) і (15) витікає, що безрозмірна швидкість стефанівської течії дорівнює:

$$\xi_{sf} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \frac{k_1 + 2k_2}{\beta} P_v n_{O_2,s}. \quad (16)$$

Підставляючи (14), записане для O_2 в (9) і враховуючи, що $\xi << 1$, знаходимо аналітичний вираз для швидкості стефанівської течії:

$$\xi_{sf} = \frac{P_{sf} P_v}{\beta + \left(k_1 + 2k_2 + P_{sf}\right) P_v}, \quad P_{sf} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) n_{O_2,g}, \quad (17)$$

де P_{sf} – швидкість стефанівської течії при протіканні хімічних реакцій в кінетичній області для суцільної частинки [3], м/с; $n_{O_2,g}$ – відносна масова концентрація кисню в газі, що оточує частинку.

Тоді для поверхневої концентрації кисню з урахуванням (16) і (17) остаточно маємо:

$$n_{O_2,s} = \frac{\beta}{\beta + (k_1 + k_2 + P_{sf}) \cdot P_v} n_{O_2,g}. \quad (18)$$

Для густини теплового потоку на поверхні частинки $q_{\lambda,sf}$, яка визначається молекулярно-конвективним механізмом перенесення тепла і перенесення тепла стефанівським потоком, маємо [5]:

$$q_{\lambda,sf} = -\lambda_g \left.\frac{\partial T_g}{\partial r}\right|_s + c_g (\rho_g U)_s T_g = \alpha\left[\left(T - T_g\right) + \frac{\xi_{sf}}{2}\left(T + T_g\right)\right], \quad (19)$$

$$\lambda_g = \lambda_{g.0}\left(\frac{T_*}{T_0}\right)^{0.75}, \quad \alpha = \frac{Nu\,\lambda_g}{d},$$

де α – коефіцієнт теплообміну частинки, Вт/м^{2}К; λ_g – коефіцієнт теплопровідності газу при температурі T_*, Вт/м К; $\lambda_{g.0}$ – коефіцієнт теплопровідності газу при температурі T_0, Вт/м К.

Тепловий потік випромінюванням з одиниці поверхні частинки газозавису до стінок реакційної установки визначимо у вигляді [5]:

$$q_w = \varepsilon\,\sigma\,(T^4 - T_w^4), \quad (20)$$

де ε – коефіцієнт чорноти вуглецю; T_w – температура стінок реакційної установки, К; $\sigma = 5{,}67$ Вт/м^{2}К^4 –стала Стефана-Больцмана.

В результаті протікання хімічних реакцій на поверхні частинок і порах змінюється їх діаметр і густина. Часові залежності діаметру і густини поруватої частинки представимо у вигляді:

$$-\frac{1}{2}\rho\frac{\partial(d)}{\partial t} = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right) n_{O_2,s}\rho_g, \; d\left(t = 0\right) = d_b, \quad (21)$$

$$-\frac{1}{6}d\frac{\partial(\rho)}{\partial t} = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right) n_{O_2,s}\frac{k_v}{k}\rho_g, \; \rho\left(t = 0\right) = \rho_b, \quad (22)$$

де d_b – початковий діаметр частинки, м; ρ_b - початкова густина частинки, кг/м^3.

В умовах газозавису нестаціонарний тепломасообмін і хімічне перетворення частинок відбуваються так, що змінюються з часом температура газу і концентрація кисню. Диференціальне рівняння, що задає часову залежність температури газу, записується з урахуванням теплообміну газу з частинками і навколишнім середовищем:

$$c_g \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = \alpha S C_N\left[\left(T - T_g\right) + \frac{\xi_{sf}}{2}\left(T + T_g\right)\right] - \alpha_g F_g\left(T_g - T_{g\infty}\right), \; T_g\left(t = 0\right) = T_{g\infty}, \quad (23)$$

$$\alpha_g = \frac{Nu_g\,\lambda_g}{d_g}, \quad F_g = \frac{S_g}{V_g},$$

де c_g – питома теплоємність газу, Дж/кг К; $T_{g\infty}$ – температура газового середовища, що оточує газозавис, К; α_g – коефіцієнт теплообміну газозавису з навколишнім середовищем, Вт/м^{2}К; Nu_g – критерій Нуссельта, що задає теплообмін газозавису з навколишнім середовищем; F_g – питома поверхня газозавису, м$^{-1}$; S_g – поверхня газозавису, м^2.

Маса кисню в об'ємі газозавису зменшується в результаті споживання його в хімічних перетвореннях на поверхнях частинок, та зростає внаслідок зовнішнього масообміну між його поверхнею і навколишнім середовищем:

$$-\frac{\partial n_{O_2}}{\partial t} = C_N S\, n_{O_2,s}(k_1 + k_2 + k_v) - F_g \beta_g (n_{O_2,\infty} - n_{O_2}),\ n_{O_2}(t=0) = n_{O_2,\infty}, \quad (24)$$

$$\beta_g = \frac{Sh_g D_g}{d_g},\quad D_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g},$$

де β_g – коефіцієнт масообміну газозавису з навколишнім середовищем, м/с; $n_{O_2,\infty}$ – відносна масова концентрація кисню в середовищі, що оточує газозавис. Для повітря $n_{O_2,\infty} = 0{,}23$.

Рівняння (1), (6), (8), (17) – (24) описують нестаціонарний високотемпературний тепломасообмін і кінетику хімічного перетворення монодисперсного газозавису поруватих вуглецевих частинок з урахуванням стефанівської течії на їх поверхні і внутрішнього реагування в порах. Для опису високотемпературного тепломасообміну поодинокої частинки рівняння (23) і (24) не враховуються.

II. Дослідження закономірностей спалахування, горіння і затухання поодиноких частинок і їх сукупностей

Розглянемо високотемпературний тепломасообмін монодисперсного газозавису вуглецевих частинок при різних масових концентраціях. Реакційна здатність газозавису залежить від коефіцієнта надлишку окислювача в газовому середовищі (η), який в свою чергу залежить від масової концентрації вуглецевого палива. Масова концентрація визначається діаметром частинок і їх чисельною концентрацією в газозависі:

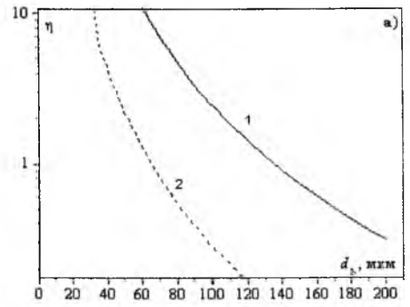
$$C_m = \frac{1}{6}\pi d^3 \rho C_N,\ C_N = N/V_g.$$

На рис. 1. показана зміна коефіцієнта надлишку кисню і масової концентрації залежно від діаметру вуглецевих частинок при різних їх чисельних концентраціях.

Якщо $\eta >> 1$ газозавис є нещільним, частинки такого газозавису можна розглядати як поодинокі, які не взаємодіють одна з одною. При $\eta < 1$ газозавис щільний і кисню недостатньо для повного згорання палива. Для помірних газозависів $1 < \eta < 5$.

Проаналізуємо вплив колективного ефекту на характеристики високотемпературного тепломасообміну сукупностей вуглецевих частинок, отриманих внаслідок вирішення описаної вище фізико-математичної моделі.

На рис. 2 зображена часова залежність температур частинок і газу, часова похідна температури частинки, її діаметру і густини частинок, сталої швидкості хімічних реакцій і



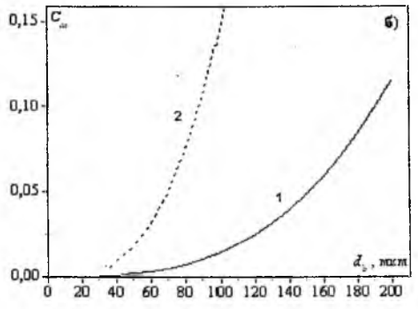


Рис. 1. Залежності $\eta(d_b)$ і $C_m(d_b)$: 1 – $C_N = 1{,}91\cdot10^7$ ($N = 1\cdot10^4$), 2 – $C_N = 1{,}91\cdot10^8$ ($N = 1\cdot10^5$).

коефіцієнту масообміну, концентрації кисню на поверхні приведеної плівки для поодинокої вуглецевої частинки та в умовах газозавису, для якого коефіцієнт надлишку кисню $\eta > 1$.

Екстремуми на часових залежностях похідної від температури частинок (dT/dt) вказують на зміну режимів тепломасообміну і кінетики хімічних реакцій і визначають моменти займання і потухання частинок (рис. 2, б). Коли похідна dT/dt досягає максимального значення (т. I) відбувається займання частинок, а час від початку нагрівання до моменту займання визначається як період індукції t_{ind}. Після займання температура частинки збільшується (рис. 2, а), досягає максимального значення ($T_{\max}$), а потім

зменшується внаслідок зростання теплового потоку до газу. Останнє є причиною потухання частинок при досягненні ними критичного діаметру потухання d_E (рис. 2, в). В момент потухання тепловтрати від частинки максимально перевищують теплоприхід за рахунок екзотермічних хімічних реакцій, (мінімум dT/dt, т. Е). Час від моменту займання (т. I) до моменту потухання (т. Е) є час горіння частинки раніше, ніж в умовах газозавису тому, що колектив холодних частинок на початковій стадії нагрівання охолоджує газ (рис. 2, а, крива 1*).

Колективний ефект значно більше впливає на час горіння частинок. Тривалість горіння частинок газозавису значно довша ніж поодинокої частинки того ж самого діаметру. Процес горіння поодинокої частинки завершується при досягненні діаметром і густиною критичних значень в точці Е (рис. 2, в, г,

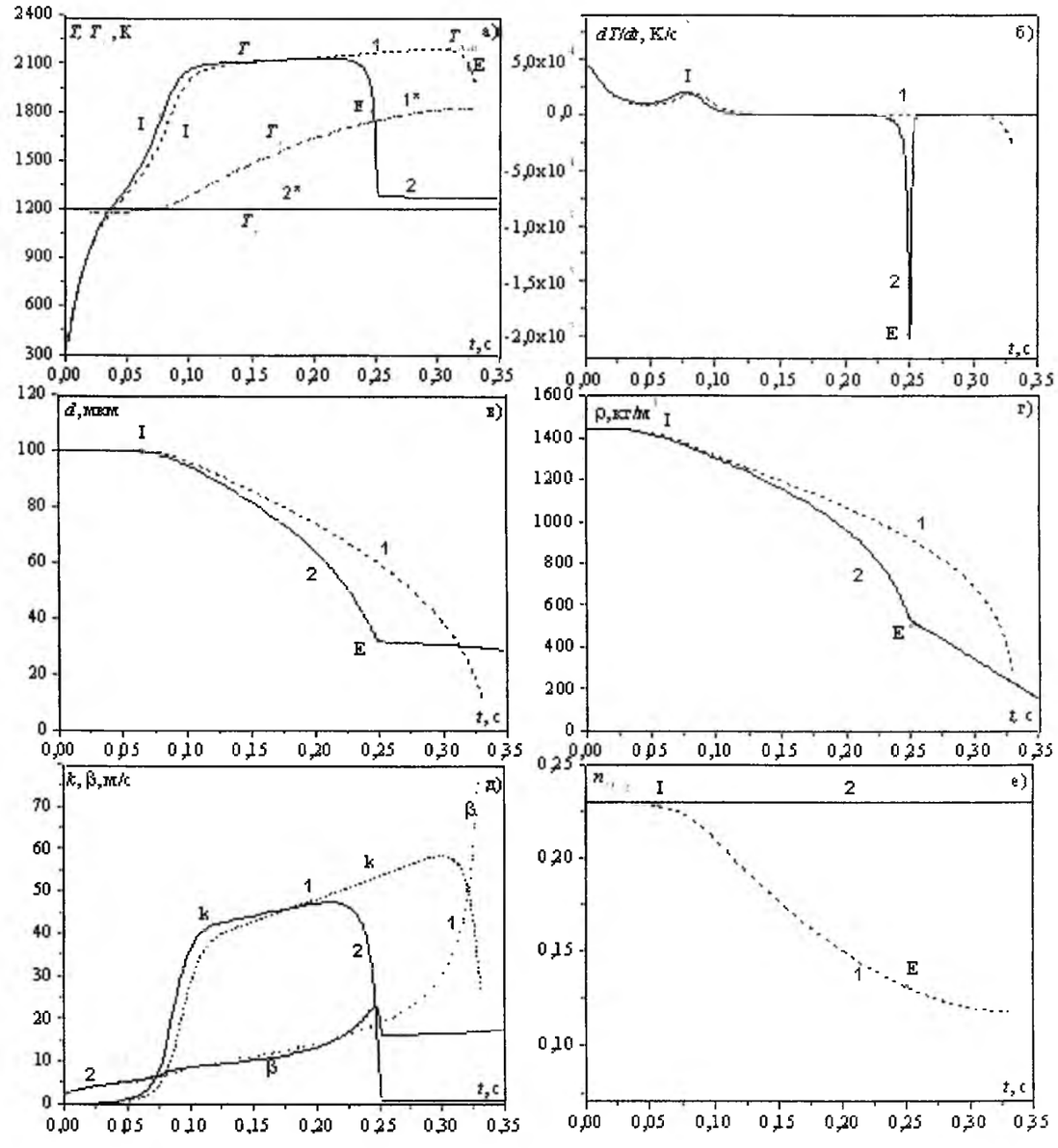


Рис. 2. Залежності T, T_g, dT/dt, d, ρ, k, β, $n_{O_2,g}$ від часу, $d_b = 100$ мкм, $T_g = T_w = 1200$ К, $C_N = 1{,}9\cdot10^7$ м$^{-3}$, $\eta = 2.8$, $C_m = 0{,}014$ кг/м^3, $F_v = 3\cdot10^7$ м$^{-1}$. 1 – газозавис, 2 – поодинока частинка, 1* – температура газу в об'ємі газозавису, 2*– температура газу на віддалені від поодинокої частинки.

t_{bur}.

Аналіз рис. 2, а і б показує, що займання поодинокої частинки відбувається дещо трохи

криві 2), в якій спостерігається затухання – зменшення швидкості окислення. Частинки ж газозавису на завершальній стадії горять при

температурі газу, яка близька до її власної (рис. 2, а крива 1*). Збільшення температури газу відбувалося внаслідок тепловиділення від хімічних реакцій на поверхні і в порах багатьох частинок. Тому і діаметр і густина частинок газозавису на завершальній стадії горіння зменшуються із зростаючою швидкістю. Затухання носить вироджений характер, так як

На відміну від газозавису, потухання поодинокої частинки відбувається в перехідній області (рис.2, д, криві 2, $k \approx \beta$). Окрім того концентрація кисню в об'ємі газозавису значно менша, ніж для поодинокої (рис. 2, е), що призводить до зменшення потоку кисню до кожної окремої частинки газозавису.

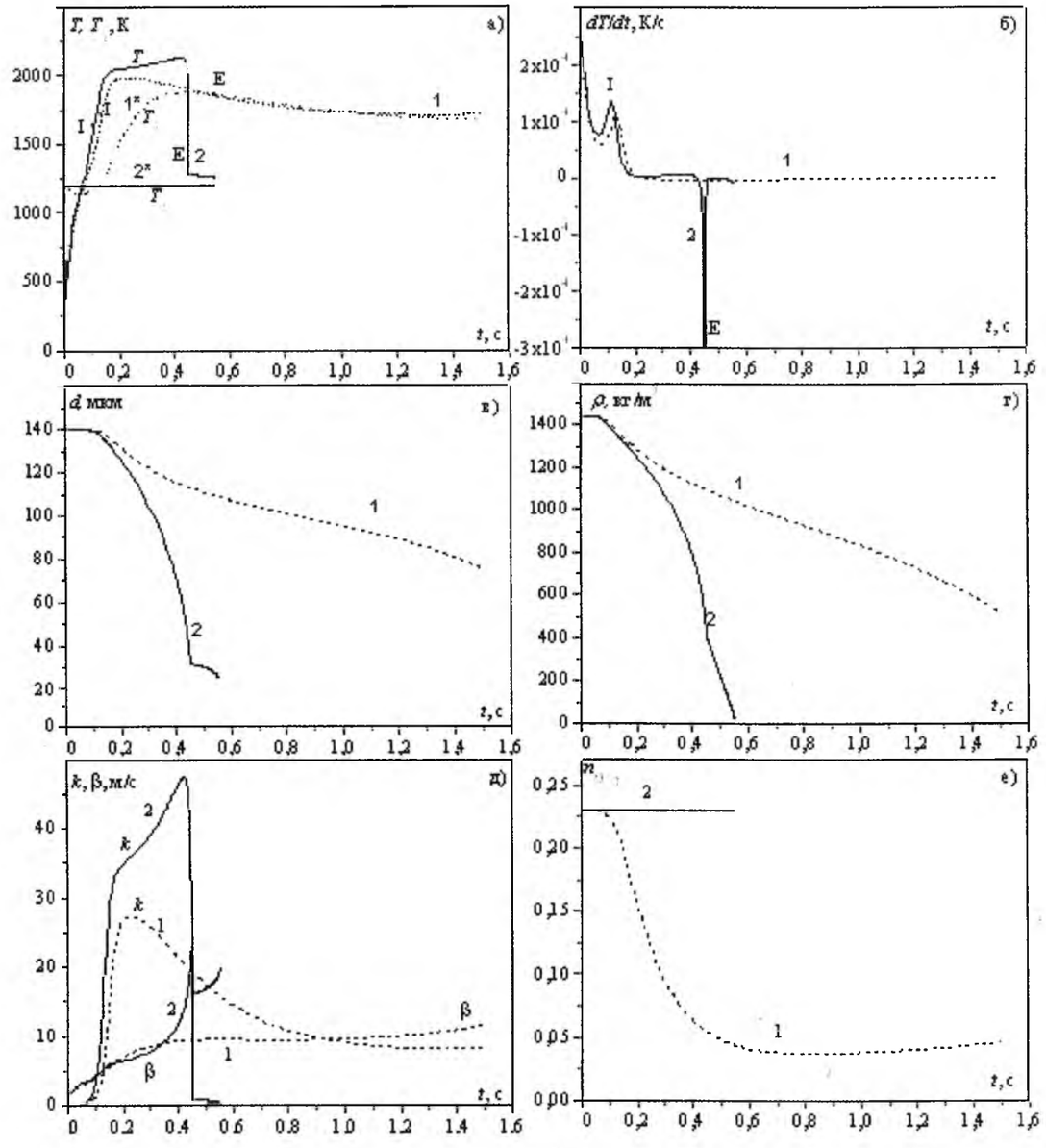


Рис. 3. Залежності T, T_g dT/dt, d, ρ, k, β, $n_{O_2,g}$ від часу, d_b=140 мкм, $T_g = T_w = 1200$ К, C_N=1.9·10⁷ м⁻³, η=1.02, C_m=0.039 кг/м³, F_v=3·10⁷ м⁻¹. 1 – газозавис, 2 – поодинока частинка, 1* – температура газу в об'ємі газозавису, 2*– температура газу на віддалені від поодинокої частинки.

різниця між температурами частинок і газу невелика. Можна вважати, що частинки газозавису вказаного діаметру догорають майже до кінця в режимі, близькому до кінетичного (рис. 2, д, криві 1, $k << \beta$).

Вказані особливості являються причиною того, що частинки газозавису горять довше в порівнянні з поодинокими частинками.

При збільшенні початкового діаметру частинок

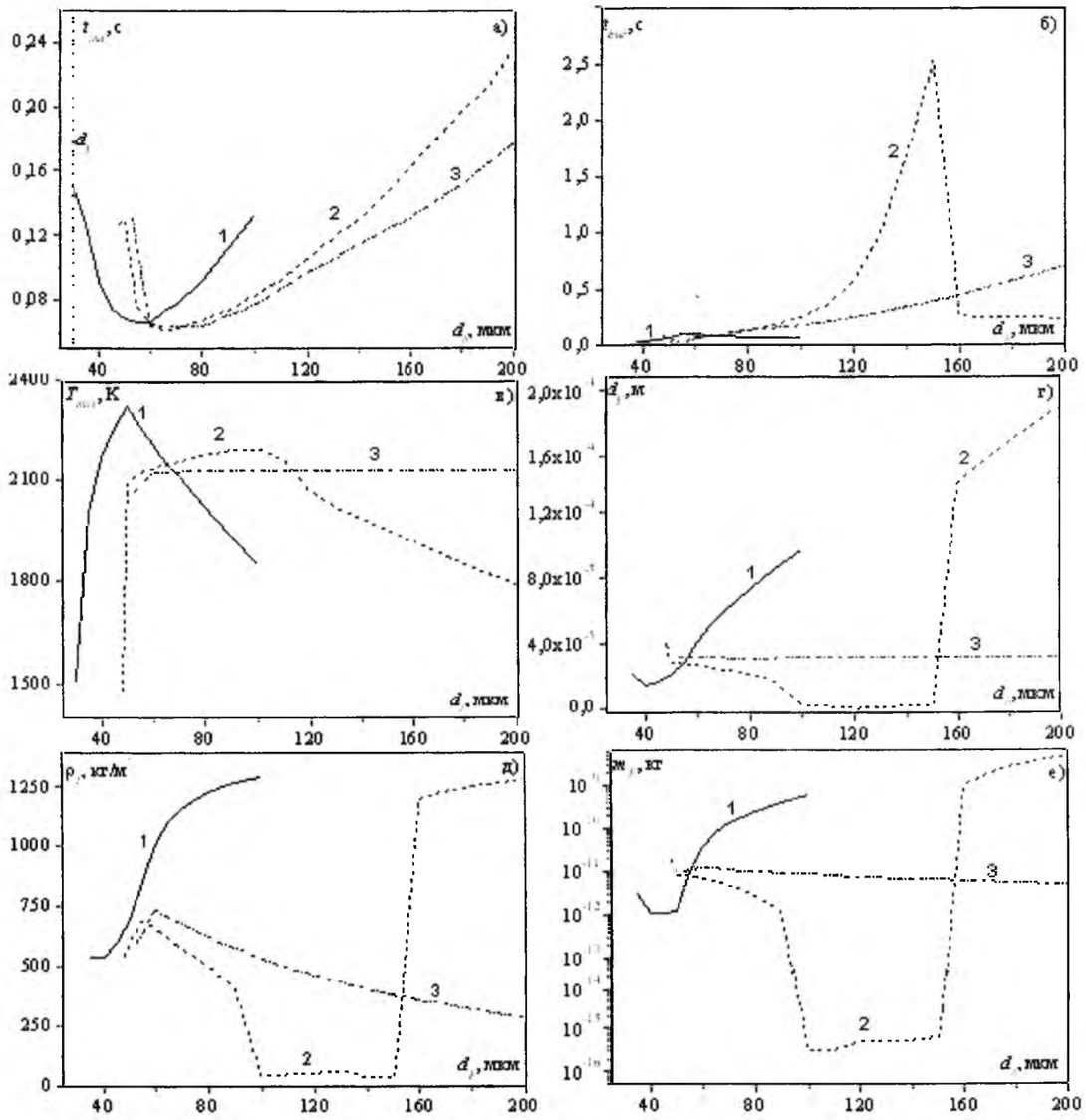


Рис. 4. Залежність характеристик спалахування, горіння і потухання від початкового діаметру частинок при T_g=1200 К. 1 – C_N = 1.91·10⁸ м⁻³, 2 – C_N = 1.91·10⁷ м⁻³, 3 – поодинока частинка.

(відповідно C_m) зростає відмінність між характеристиками горіння газозавису і поодинокої частинки (рис. 3). По-перше, зменшується температура горіння частинок газозавису (рис. 3, а) і значно збільшується їх час горіння. По-друге, горіння відбувається при практично однакових температурах частинок і газу в кінетичному режимі (рис.3, д) та концентрації окислювача, яка в 4 рази менша, ніж для поодинокої частинки (рис. 3, е).

Швидкість хімічного реагування по діаметру і по густині частинки для газозавису на стадії інтенсивного горіння відповідно в 12 та 8 разів менша, ніж для поодинокої частинки. Режим затухання при $T \approx T_g$ відсутній. Відбувається повільне високотемпературне окислення частинок газозавису.

Порівняємо характеристики спалахування, горіння і потухання поодинокої частинки і частинок в умовах газозавису при різних чисельних концентраціях (рис. 4). Із рис. 1, а бачимо, що діаметр частинок газозавису, при якому ще буде вистачати кисню для повного згорання палива ($\eta = 1$), для чисельної концентрації C_N =1,91·10⁷м⁻³(N =1·10⁴) – 140 мкм, для C_N = 1,91·10⁸ м⁻³ (N =1·10⁵) – 70 мкм.

Із залежності періоду індукції від початкового діаметру (рис. 4, а) випливає, що критичний діаметр частинок, при якому вони ще займаються (d_I), для газозависів менший, ніж для поодинокої частинки і має тим менше значення, чим більша концентрація частинок. Період індукції частинок газозавису більший, ніж для поодинокої частинки того ж самого

розміру. Це пояснюється охолодженням газу колективом частинок на стадії їх інертного нагрівання від початкової температури до температури, близької до T_g. Особливо це проявляється для більш щільного газозавису $C_N = 1{,}91 \cdot 10^8$ м$^{-3}$. Тільки в області діаметрів частинок, близької до критичного діаметру займання (d_1), період індукції газозавису менший, ніж для поодинокої частинки. Для цих діаметрів спостерігається збільшення t_{ind} при зменшенні d_b внаслідок зростаючих тепловтрат від частинок молекулярно – конвективним шляхом до оточуючого газу.

Залежність часу горіння t_{bur} від d_b для поодинокої частинки якісно відрізняється від газозавису. Для поодинокої частинки це монотонно зростаюча функція. Для газозависів $t_{bur}(d_b)$ має максимум, який можна пояснити наступним чином. Починаючи з початкових діаметрів d_b>90 мкм ($\eta \approx 3$) час горіння газозависів при збільшенні діаметру частинок починає зростати швидше, ніж для поодинокої частинки, і для d_b=140 мкм їх відношення досягає п'яти. Як вже зазначалося, перевищення часу горіння частинок газозавису над часом горіння поодинокої частинки пов'язано зі зменшенням концентрації кисню в об'ємі газозавису на стадії горіння. Для газозависів виявлено такий інтервал діаметрів (100 мкм < d_b < 145 мкм), з коефіцієнтом надлишку кисню 0,9< η <2,8 для якого високотемпературне окислення частинок завершується практично повним їх перетворенням: діаметр d_E, густина ρ_E і маса m_E частинок при затуханні мало відрізняються від нуля (рис. 4, г, д, е). Для ще більших початкових діаметрів частинок в газозависі $d_b > 145$ мкм реалізується такий режим окислення, коли їх діаметр і густина, незважаючи на довгий час окислення, змінюються мало. Для таких газозависів коефіцієнт надлишку окислювача менший одиниці (для d_b=160 мкм – $\eta = 0{,}6$). Це область діаметрів частинок, які утворюють щільні газозависи. Такі газозависи горять дуже короткий час і затухають при діаметрах і густинах частинок, близьких до початкових значень (d_b>150 мкм, рис. 4, г, д, е, криві 2). Тому час горіння таких газозависів різко зменшується з ростом початкового діаметру, чим і пояснюється максимум на залежностях $t_{bur}(d_b)$. При підвищенні концентрації частинок в газозависі ($C_N = 1{,}91 \cdot 10^8$ м$^{-3}$, криві 1) спостерігаються найменші значення часу горіння частинок і найбільші значення критичних параметрів потухання.

На рис. 4, в зображено в порівнянні залежності максимальної температури горіння від початкового діаметру для поодинокої частинки та газозависів з різною чисельною концентрацією. Максимальна температура горіння поодинокої частинки не залежить від початкового діаметру, а для газозависів спочатку збільшується, поступово досягає максимального значення, а потім зменшується. Для малих діаметрів частинок поблизу критичних значень температура горіння різко спадає внаслідок великої тепловіддачі до газу. З підвищенням початкового діаметру максимальна температура зростає, і тим більше, чим вища концентрація частинок в газозависі, що обумовлено збільшенням хімічного тепловиділення від колективу частинок. При подальшому зростанні d_b газозависи стають більш щільними, внаслідок чого кисню не вистачає для хімічного реагування в стехіометричному відношенні, що призводить до різкого зменшення температури горіння та збільшення критичних значень діаметру, густини, а отже і маси (рис. 4, г – е, криві 1, 2) при потуханні.

Проаналізуємо залежність критичних параметрів потухання від початкового діаметру (рис. 4, г – е). Для поодинокої частинки критичний діаметр, що характеризує затухання d_E, не залежить від початкового діаметру (рис. 4, г). Густина поодинокої частинки при потуханні (ρ_E) зменшується зі зростанням d_b (рис. 4, д), тому зменшується пропорційно і маса.

На відміну від поодинокої частинки для газозавису залежності критичних параметрів потухання від початкового діаметру носять немонотонний характер. На залежностях $d_E(d_b)$, $\rho_E(d_b)$, $m_E(d_b)$ можна визначити інтервал діаметрів, де відбувається повне згорання палива. Для концентрації $C_N = 1{,}91 \cdot 10^7$ м$^{-3}$ це інтервал діаметрів 100мкм< d_b <150мкм з коефіцієнтами надлишку окислювача 0,9< η <2,8. Критичні значення d_E, ρ_E, m_E для таких газозависів мають дуже малі значення, що прямують майже до нуля (рис.4, г – е, криві 2).

Для більшої C_N (рис. 4, г – е, криві 1) область максимального перетворення (згорання) палива обмежується початковими діаметрами 40мкм< d_b <55 мкм, тобто значно коротша і в ній спостерігають малі, але відмінні від нуля, значення критичних параметрів.

Висновки

Отримано, що період індукції монодисперсного газозавису більший, ніж поодинокої частинки того ж самого розміру, в зв'язку зі зниженням температури газу на стадії нагрівання.

Показано, що критичні діаметри частинок, що характеризують займання, для газозависів значно менші, ніж для поодинокої частинки, що обумовлено зростанням хімічного тепловиділення від колективу частинок.

Показано, критичний діаметр d_E, який характеризує затухання, для поодинокої частинки не

залежить від початкового діаметру d_b, а для газозавису зі зростанням d_b, спочатку зменшується, в деякому інтервалі d_b приймає найменші значення, а потім різко зростає. Таким чином для газозависів встановлено існування інтервалу початкових діаметрів, для якого спостерігається максимальне вигорання вуглецевого масиву.

Доказано, що для забезпечення стабільних режимів високотемпературного тепломасообміну раціонально використовувати не дуже щільні газозависи, тому що для них розширюється інтервал діаметрів де відбувається найбільш повне згорання палива.

Орловська С.Г. – к. ф.-м. н., доцент, зав. науково-дослідної лабораторії.

[1] В.В. Померанцев. *Основы практической теории горения*. Энергия, Л. 263 с. (1973).
[2] Д.А. Франк-Каменецкий. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Наука, М. 502 с. (1987).
[3] В.В. Калинчак, С.Г. Орловская, А.И. Калинчак, А.В. Дубинский. Тепломассообмен углеродной частицы с воздухом при учете стефановского течения и теплопотерь излучением // *Теплофизика высоких температур*, **34** (1), сс. 83-91 (1996).
[4] В.В. Калинчак, О.Н. Зуй, С.Г. Орловская. Влияние температуры и диаметра пористых углеродных частиц на кинетику химических реакций и тепломассообмен с воздухом // *Теплофизика высоких температур*, **43** (5), сс.780-788 (2005).
[5] С.Г. Орловская, В.В. Калинчак, О.Н. Зуй, М.Н. Чесноков. Тепломассообмен и кинетика химических превращений монодисперсной газовзвеси пористых углеродных частиц с учетом стефановского течения // *Физика аэродисперсных систем*, (43), сс.19-29 (2006).

S.G. Orlovska

Carbon Particles Suspension High Temperature Heat Transfer with Account of Collective Effect

I.I. Mechnikov's Odessa National University, Odessa, Ukraine, (048) 723-62-27

High temperature heat transfer was modeled for single carbon particle and for carbon particles suspension with different fuel concentrations. The comparison analysis of combustion main characteristics was fulfilled. It was shown that burning time and burning temperature, as well as particle extinction critical diameter depended on initial particle diameter non-monotonically in suspensions in contrast to single particle burning. The particles initial diameters range corresponding to full fuel burn out was defined.

Key words: carbon particle, suspension, high temperature heat transfer, Stefan flow, ignition, burning, extinction.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 500-503

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 500-503

УДК 621.372.4

ISSN 1729-4428

Я.І. Лепіх[1], О.А. Назаренко[2], О.А. Назаренко[3]

Про можливості використання акустичного поля для нанесення нанопокриттів

[1]Одеський національний університет імені І.І Мечникова
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, e-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua
[2]Одеська національна академія зв'язку ім. О. Попова
[3]Одеська Державна академія будівництва і архітектури

Наводяться результати досліджень метода нанесення наношарів із суспензії нанопорошку Al_2O_3 на металеву поверхню під впливом акустичного поля.

Ключові слова: технологія нанопокриття, акустичне поле, кавітація

Стаття поступила до редакції 22.01.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Розвиток наноелектроніки та нанотехнологій значною мірою залежить від удосконалення існуючих і розробки нових технологічних методів формування наноструктур як в об'ємі, так і на поверхні твердого тіла [1-4].

Одним із ефективних модифікуючих поверхню твердого тіла методів являється акустичний метод, який має широке використання в різних галузях науки, техніки, медицини тощо [5-7]. Ведуться дослідження по використанню акустичного методу в технології мікроелектроніки – так званий метод ультразвукової обробки напівпровідникових структур [8], які показали значну перспективу його практичного використання.

У даній роботі наводяться результати досліджень з використання акустичного поля для нанесення нанорозмірних шарів оксидів металу на поверхню металевих підкладок.

I. Методика експерименту

Ідея методу полягає у використанні кавітаційного режиму [9] акустичного поля у суспензії тонкодисперсного нанорозмірного порошку і води.

Експериментальна установка для реалізації методу схематично представлена на рис. 1.

Вона складається з ультразвукового генератора 1, магнітострикційного перетворювача 2, хвилеводу - концентратора конічної форми 3, системи кріплення концентратора 4, що закінчувався пластинкою 5, а також кювети 6, заповненої водною суспензією 7 з нанопорошком оксиду металу (Al_2O_3). Загальний

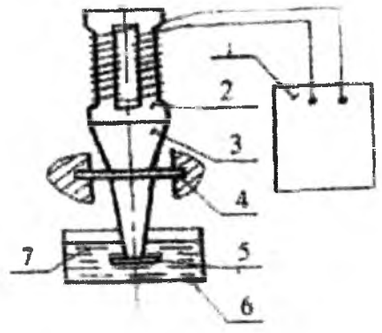


Рис. 1. Структурна схема установки для нанесення покриття на металеві поверхні акустичним методом з рідкого середовища.

вигляд експериментальної установки показано фотографією на рис. 2.

З метою створення у рідині потужного акустичного поля концентратор працював на резонансній частоті. Його довжина дорівнювала цілочисельній кількості напівхвиль $l = n\lambda / 2$ ($n = 1, 2,...$). При визначеній частоті довжина хвилі залежить також від форми хвилеводу-концентратора, що обумовлено дисперсією швидкості поширення акустичних хвиль у хвилеводі з перемінним перетином, який мав форму зрізаного конуса (рис. 3).

Ультразвуковий генератор працював на частоті 22 кГц, потужність становила 1,5 кВт.

Досліджувались суспензії з середнім розміром діаметра частинок порошку 50, 80 і 100 нм. Наношари оксиду металу наносилися на металеві пластинки і поверхні самих хвилеводів -

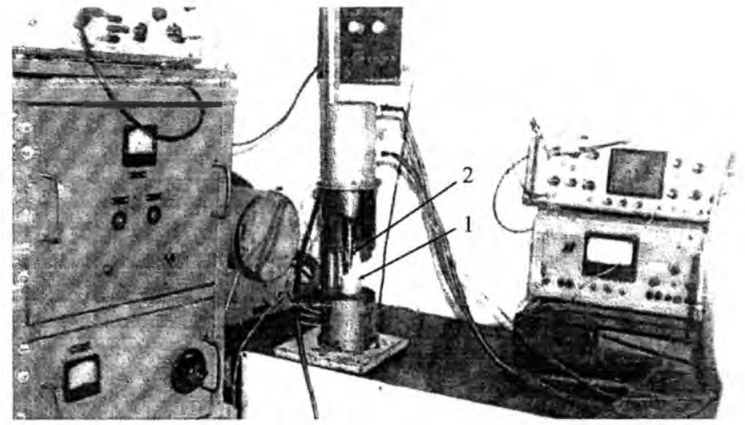
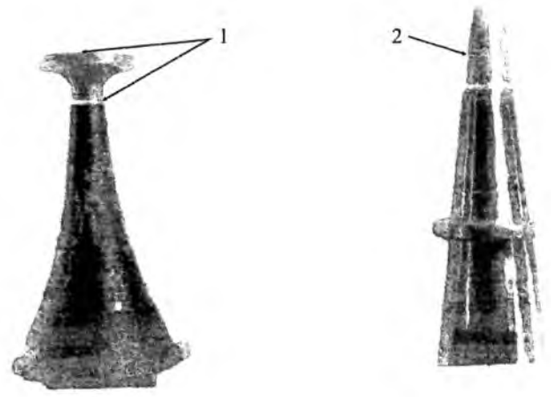


Рис. 2. Загальний вигляд експериментальної установки (1 - кювета з суспензією, 2 - хвилевід)



а) б)

Рис. 3. Хвилеводи після напилювання (1 і 2 - напилені місця хвилеводів)

концентраторів.

Дослідження показали, що при акустичній обробці поверхні металевої пластинки 1 (рис. 3а), а також хвилеводу без пластинки 2 (рис. 3б) у рідині із суспензією порошку тривалістю 30 – 40 с на пластинці формувався наношар Al_2O_3.

Нанесені шари характеризуються високою адгезією до металевих поверхонь, однорідністю структури і рівномірністю покриття. Їх товщина пропорційно залежить від розміру наночастинок, концентрації їх у суспензії та тривалості процесу нанесення.

II. Аналіз отриманих результатів і можливих механізмів

Було встановлено, що нанесення шарів має місце при режимах кавітації. При вивченні процесу кавітаційної ерозії [9, 10] на підставі теоретичних і експериментальних досліджень були встановлені три основні механізми цього явища: вплив кумулятивних струмків, спрямованих до твердої поверхні; швидкісний напір бульбашок (вірніше рідини, що оточує ці бульбашки), що рухаються до стінки; наявність в'язких сил рідини. Було встановлено, що при зменшенні радіуса кавітаційної бульбашки у процесі анігіляції (лусканні) в 10 разів швидкість руху його поверхні збільшується в 1000 разів і досягає приблизно 300 м/с. Швидкісний напір $P = \rho v^2 / 2$ при цьому стає рівним приблизно 108 Па. Дослідження [11, 12] показали можливість досягнення усередині кавітаційної бульбашки при її лусканні температур плазми, тобто величин порядку 107 – 108 К.

Скориставшись цими експериментально і теоретично отриманими даними, спробуємо зробити оцінку величин тисків, що виникають в умовах нашого експерименту при лусканні кавітаційних бульбашок і здійснюють силовий вплив на частинки порошку (а значить і на поверхню металу), що знаходяться у зоні поверхонь.

Для цього скористаємося експериментальними даними відповідно до таблиць [13], що встановлюють залежності питомого об'єму V і щільності ρ пари від тиску Р при відповідних температурах. Швидкість

частинки порошку υ визначалася з формули $\upsilon = \sqrt{2P/\rho}$ для діаметрів частинок рівних 50, 80 і 100 нм.

Розрахуємо тиск, що робиться частинкою порошку на поверхню пластинки, скориставшись другим законом Ньютона – $m\upsilon = F\Delta t$ і будемо виходити з того, що на частинку масою m діє сила, що надає їй швидкості υ. Оскільки експеримент проводився на частоті 22 кГц, то період коливань *Ткол* дорівнював $1/(22\cdot10^3)$ с. Відомо [10], що тривалість дії швидкісного напору дорівнює приблизно 0,1*Ткол*. З врахуванням цього вираз для сили приймає вигляд $F = m\upsilon/\Delta t = 22\cdot10^4 H$.

Розрахунки показали, що при температурі $1\cdot10^3$ К для різних діаметрів частинок з боку кавітаційних бульбашок, що лускаються може бути зроблена силова дія на поверхню, на яку наноситься шар оксиду алюмінію, що забезпечують тиски, відповідно рівні (9; 15; 19 і 180)·10^5 Па (при надлишковому статичному тиску 105 Па). Аналогічні розрахунки було проведено і для інших статичних тисків, включаючи $225\cdot10^5$ Па [12].

Вважаючи припустимим такий підхід і для більш високих температур, нами було зроблено оцінки величин тиску, що діють на частинку порошку бульбашками, що лускаються, при температурі до 104 К. Виконані розрахунки по оцінці залежності питомого об'єму V у парі води (його щільності ρ) від температури відповідно до таблиць [13] показали, що вона не добре підкоряється експонентному закону.

Це дає підстави зміну щільності пари ρ для робочого діапазону температур [13] представити у вигляді

$$\rho = \rho_0 e^{-\alpha T}, \qquad (1)$$

де ρ_0 і α підлягають визначенню.

Для цього діапазон температур був розбитий на 6 інтервалів. Скориставшись виразом (1), у результаті елементарних викладень були визначені значення $\rho_0 = 5{,}467\cdot10^{-1}$ кг/м3 і $\alpha = 1{,}029\cdot10^{-3}$ (К)$^{-1}$. З урахуванням цього щільність ρ для певного діапазону температур описується виразом

$$\rho = 0{,}5467\cdot e^{-0{,}0013T}, \qquad (2)$$

де Т- температура у градусах Кельвіна.

Розрахункова крива згідно (2) представлена на рис. 4. Точками позначені експериментальні дані, що добре укладаються в рамки розрахункової залежності ρ(Т). З огляду на той факт, що при лускуванні кавітаційних бульбашок виникають температури, що на кілька порядків перевищують розглянутий діапазон температур, була проведена екстраполяція отриманої кривої на більш високі температури. Це також представлено на рис. 4.

Видно, що в межах температур до 10^3 К збіг експериментальних і розрахованих залежностей цілком прийнятний. При цьому для відповідних температур (приблизно до 10^4 К) згідно (2) були розраховані щільності ρ, швидкості υ руху частинок, сили F_i і тиск *P*, що можуть здійснювати ці частинки на поверхню пластини, розташованої на відстанях дії

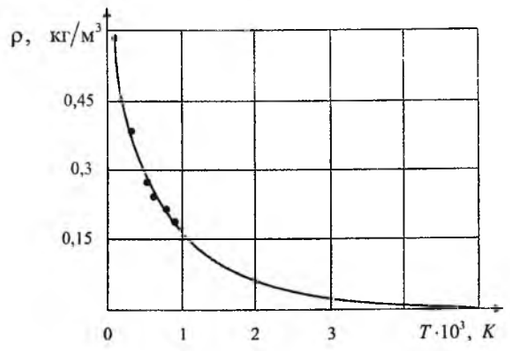


Рис. 4. Залежність щільності пари від температури

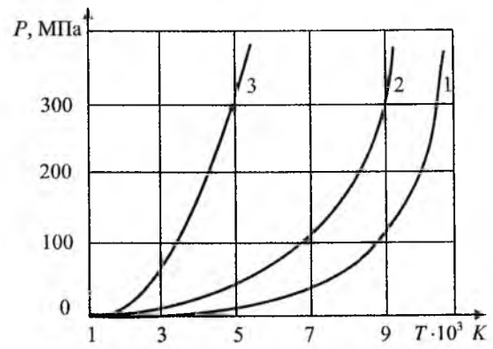


Рис. 5. Залежність тиску частинок на поверхню пластини від температури суспензії 1 - відповідає розмірам частинок 50 нм; 2 – 100 нм; 3 – 1000 нм)

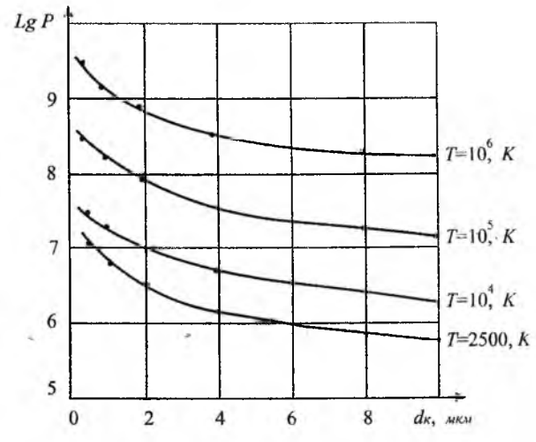


Рис. 6. Залежність тиску від діаметру кавітаційних бульбашок в результаті лускання їх при різних температурах

акустичного поля. Графічно залежності тиску часимнок на поверхню пластини від температури представлені на рис. 5.

Видно, що із зростанням температури тиск частинок на поверхню пластини збільшується. Так, якщо, відповідно до розрахунків, при температурі

$3\cdot10^3$ К тиск частинок з діаметром 50, 80 і 100 нм відповідно рівні (36, 58 і 72)·10^5 Па, а для температури $7\cdot10^3$ К - (468, 752 і 937)·10^5 Па, то для 10^4 К ці дані приймають значення - (2438, 3920 і 4890)·10^5 Па. Усе це дає підстави вважати, що при таких тисках (і значно більших при більш високих температурах) існує імовірність проникнення наночастинок у приповерхневі шари металевої пластини.

Поряд з відзначеними чинниками значну роль при нанесенні частинок на поверхню пластини відіграє висока температура, що виникає при лусканні кавітаційних бульбашок. Встановлено [9], що у режимі розвинутої кавітації в 1см^3 води протягом періоду коливань утворюється і лускаються приблизно 10^6-10^7 кавітаційних бульбашок. Залежність тиску від діаметра для широкого діапазону температур представлено на рис. 6.

Слід зазначити, що акустичне поле може бути використано для нанесення наношарів покриттів у важко доступних місцях зі складною формою поверхні.

Висновки

Нанесення тонких нанорозмірних шарів на поверхні металу достатньо ефективно може бути здійснено використанням акустичного поля у режимі кавітації [15].

Пропонований спосіб нанесення нанопокриттів в умовах дії акустичного поля забезпечує їх нанесення на поверхні металів товщинами, залежними від розміру частинки порошку, концентрації наночастинок Al_2O_3 у рідкому середовищі і тривалості кавітаційного процесу.

Лепіх Я.І. – доктор фізико-математичних наук, професор, директор;
Назаренко О.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Назаренко О.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

[1] В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный. *Наноструктуры: физика, технология, применения.* НГТУ, Новосибирск 356 с. (2008).
[2] Sukang Bae etal. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes // *Nature Nanotechnology*, Published on-line: 20 June 2010.
[3] М.В. Стріха. Фізика графену: стан і перспективи // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, **1**(7), 3, сс. 5-13 (2010).
[4] Я.І. Лепіх. Нобелевська премія з фізики і перспективи використання графену в сенсориці // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, ***2***(8) №1, сс. 5-9 (2011).
[5] Ya.I. Lepikh, S.B. Karatsuba. Influence of ultrasound on solution hydrogen parameter // *International Congress on Ultrasonics*, Apr. 9-12, Viena.2007., p.75 (2007).
[6] Я.І. Лепіх. *Прикладна акустика в медицині*: Навчальний посібник.- Одеса: Астропринт, 208 с. (2005).
[7] В.И. Петросян, Э.А. Житнева, Ю.В. Гуляев и др. Взаимодействие физических и биологических объектов с електромагнитным излучением КВЧ-диапазона // *Радиотехника и электроника*, **40**(1),сс. 311-317 (1995).
[8] Я. Лепіх, В. Мачулін, Я. Оліх, Б. Романюк. Акустичні та акустоелектронні технології // *Вісник НАН України*, (5), сс. 3-8 (2007).
[9] А.Д. Перник. *Проблемы кавитации.* Судостроение, Л: 368 с. (1966).
[10] В.А. Красильников, В.В. Крилов. *Введення у фізичну акустику.* Наука, М. 400 с. (1984).
[11] В.С. Тесленко. Ударно-акустический пробой жидкости. Кинетика вынужденного акустического рассеяния при фокусировки ударных волн // *Письма в журн. техн. физики*, **20**(5), сс.51-56 (1994).
[12] М.А. Маргулис. Сонолюминесценция // *Успехи физических наук*, **170**(3), сс. 263-287 (2000).
[13] М. П. Вукалович. *Технические свойства воды и водяного пара.* МАШГИЗ, М. 245 с. (1958).
[14] И.Н. Киневский. *Концентратор ультразвука* // Ультразвук: Малая энциклопедия, Сов. энцикл., М. сс.169-172 (1979).
[15] Спосіб нанесення покриття. Патент України на винахід №78652 // Золотко А.Н., Назаренко О.А., Назаренко А.Ф. та ін. Опубл. 10.04.2007. Бюл. №4, 2007.

Ya.I. Lepikh[1], O.A. Nazarenko[2], O.A. Nazarenko[3]

About an Opportunity Acoustic Field Use for Nanocoating Drawing

[1] *Odessa I.I. Mechnikov National University, 2 Dvoryanskaya str. Odessa, 65082, e-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua*
[2] *Odessa National Academy of Communication*
[3] *Odessa State Academy of Building and Architecture*

Results of investigation of a method of drawing nanofilms from Al_2O_3 nanoporous suspension on a metal surface under influence of an acoustic field are resulted.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 504-507

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 504-507

УДК 541.136.2

Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак, О.В. Балабан

Процеси анодної і катодної поляризації супрамолекулярного ієрархічного ансамблю С<18-краун-ефір-6> та параметри іоністорів на його основ

[1]Національний університет „Львівська політехніка", 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12
[2]Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, ivan-budzulyak@rambler.ru, тел: +(03422) 59-61-82
[3] Концерн "Гефра", вул. Подгай, Братислава, 84103, Словаччина

В роботі розв'язана задача спряження ємнісного накопичення та фарадеївського генерування енергії в єдиному пристрої. Це досягається шляхом формування активного електроду у вигляді супрамолекулярного комплексу С<18-краун-ефір-6>, в якому органічний рецептор впроваджений у нано/мезопори активованого вугілля. Показано, що фарадеївське генерування енергії відбувається при низьких додатніх потенціалах, а ємнісне при вищих. В результаті досягнуто значення еквівалентної питомої ємності фарадеївського процесу ~ 10000 Ф/г, а нефарадеївського ~ 154 Ф/г.

Ключові слова: нанопористий вуглець, 18-краун-ефір-6, іоністор, фарадеївський процес.

Стаття поступила до редакції 23.01.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Сьогоднішній бурхливий розвиток електромобілебудування і нетрадиційної енергетики, вражаючі успіхи наноелектроніки і спінтроніки з особливою гостротою вирізнили глибинні проблеми, які лежать в основі принципових суперечностей між всезростаючими потребами новітніх схемотехнічних рішень та можливостями сучасних традиційних технологій автономних пристроїв генерування, перетворення і накопичення енергії. Існуючі сьогодні основні електрохімічні системи із зазначеної галузі технологій були розроблені більш як століття тому, а досягнутий прогрес з тих пір може бути віднесений хіба що до започаткування технології так званих суперконденсаторів (1953 р.) та джерел живлення з літієвим анодом (1959 р.). Суперконденсатори (або іоністори), принцип роботи яких грунтується на поляризації об'ємного заряду подвійного електричного шару межі розділу блокуючого електрода з електролітом, покликані за ідеєю забезпечувати високі питомі потужнісні і циклічні характеристики. Однак, питомі значення енергоємності таких пристроїв лімітуються низьким значенням диференціальної ємності (~ 25 мкФ/см^2) і є суттєво меншими від аналогічного параметра хімічних акумуляторів [1]. Спроби підвищення цього параметра призвели в 70-х роках минулого століття до розвинення нового напрямку в технології накопичувачів енергії – створення так званих конфігураційно-гібридних (несиметричних) суперконденсаторів [2] та функціонально-гібридних редокс- (або псевдо-) іоністорів [3]. Успіхи, досягнуті на цьому шляху, ще не можна вважати вражаючими. Запропоновані системи містять шкідливі (Pb, Cd) [4], або ж дуже рідкісні, або дорогі (RuO_2) [2, 5] речовини. Поодинокі спроби як теоретичного, так і експериментального характеру поки що не дали чіткого бачення, як вирішувати вище зазначені проблеми. Мабуть, одному з перших кроків їх вирішення і присвячена дана робота.

I. Експериментальна частина

Аналіз особливостей функціонування цих пристроїв дозволяє виявити недоліки, які і визначають недостатню ефективність їх роботи. А з цим знанням з'являється і ціла низка підходів до усунення подібних проблем. На цьому шляху величезний горизонт можливостей відкривають нам супрамолекулярні сполуки.

Супрамолекулярна хімія – це хімія молекулярних ансамблів та міжмолекулярних зв'язків, хімія за межами молекули, в основі якої лежить взаємодія компонентів за типом господар-гість і за способом цієї взаємодії замок-ключ [6].

Ця дисципліна є порівняно молодою, але завдяки величезній кількості супрамолекулярних сполук, багатоманітності та багатогранності їх властивостей, поєднала в собі інформаційні області органічної, координаційної, фізичної та біо- хімій та матеріалознавства. Завдяки цьому вона перетворилась на своєрідний потужний інструмент вирішення багатьох проблем сучасної медицини, фізики, приладобудування, інформаційних технологій з колосальним потенціалом конструювання як заданих речовин так і їх властивостей. В якості таких сполук можуть бути використані, зокрема, краун-ефіри, які зв'язують лужні метали за способом «замок-ключ».

Задля стабілізації електродного матеріалу в розчинах електроліту, а також модифікації енергетичної діаграми межі розділу електроду з електролітом, ми пропонуємо формувати супрамолекулярний ансамбль ієрархічної архітектури С<18-краун-ефір-6> за якою молекули органічного рецептора катіонів калію впроваджені у нано- і мезопори (рис. 1) активованого вугілля. В якості останнього ми вибрали деревне вугілля марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74) та вугілля, отримане активаційною карбонізацією абрикосових кісточок.

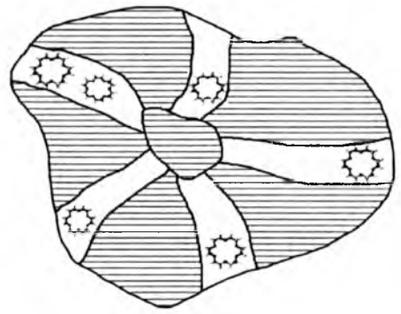


Рис. 1. Супрамолекулярний ансамбль С<18-краун-ефір-6> ієрархічної архітектури, за якою молекули органічного рецептора катіонів калію впроваджені у нано- і мезопори активованого вугілля.

Процес впровадження 18-краун-ефіру-6 проводили при кімнатній температурі у вакуумі (~ 10^{-2} мм. рт. ст.) після попередньої термовакуумної десорбції активованого вугілля.

Електрохімічні дослідження отриманої супрамолекулярної структури проводили в трьохелектродній комірці з хлорсрібним електродом порівняння. Імпедансні виміри виконувалися в частотному діапазоні (10^{-2} – 10^5 Гц) за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB PGSTAT-30" фірми "Eco Chemie" (Голландія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Циклічні вольтамперограми електрохімічних комірок записувалися зі швидкістю розгортки напруги 0,01 В/с. Гальваностатичні цикли "заряд-розряд" забезпечувалися електронним гальваностатуючим пристроєм.

II. Результати та їх обговорення

На рис. 2 наведені гальваностатичні цикли "заряд-розряд" вихідного абрикосового вугілля та синтезованого на його основі супрамолекулярного ансамблю С<18-краун-ефір-6>, з якого слідує двократне зменшення ємності для останньої структури.

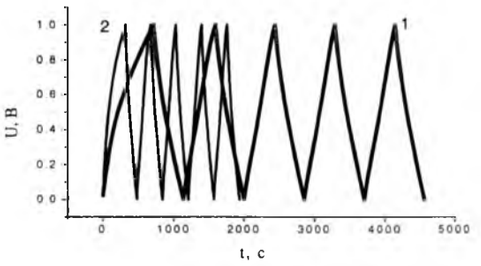


Рис. 2. Гальваностатичні цикли "заряд-розряд" для вихідного абрикосового вугілля (1) та супрамолекулярного ансамблю С<18-краун-ефір-6> на його основі

З метою з'ясування причини цього ефекту були досліджені вольт-фарадні характеристики в діапазоні потенціалів -0,5÷0,5 В з кроком 0,1 В. Для кожного значення прикладеної напруги була побудована діаграма Найквіста та проведена комп'ютерна параметрична ідентифікація відповідних імпедансних моделей. Неординарним виявився факт їх суттєвої відмінності для анодної і катодної поляризацій (рис. 3).

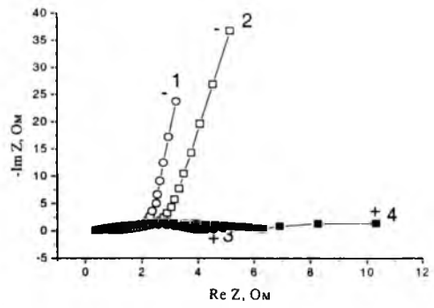


Рис. 3. Діаграми Найквіста для процесів поляризації супрамолекулярного ансамблю С<18-краун-ефір-6> у анодній (1), (2) та катодній (3), (4) областях на основі абрикосового (1), (3), та деревного (2), (4) вугілля.

Як добре видно, для обидвох сортів вугілля вони є однотипними: у від'ємній області потенціалів відображають блокуючі фарадеївські процеси, а при додатніх потенціалах – масо/зарядо- перенесення через межу розділу. Очевидно, що лімітуючими процесами будуть процеси у від'ємній області, які характерні для ємнісного накопичення енергії. Це добре підтверджується «конденсаторним» характером циклічної вольт-амперограми, виміряної в системі з двома ідентичними супрамолекулярними

електродами (рис. 4). Водночас вона свідчить про вищу ємність для системи на основі абрикосового вугілля.

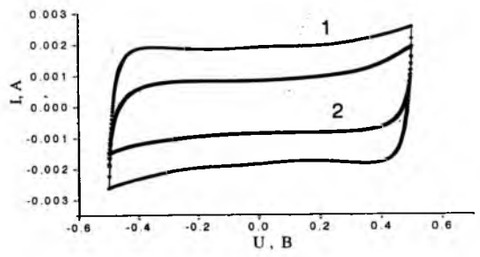


Рис. 4. Циклічні вольт-амперограми для супрамолекулярного ансамблю C<18-краун-ефір-6> на основі абрикосового (1), та деревного (2) вугілля. Швидкість розгортки потенціалу 0,01В/с.

Аналіз частотних залежностей комплексного імпедансу Z графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates) дали змогу побудувати заступні електричні схеми для від'ємної (рис. 5а) та додатньої (рис. 5б, 5в) областей поляризації. Похибки апроксимації не перевищували 4%.

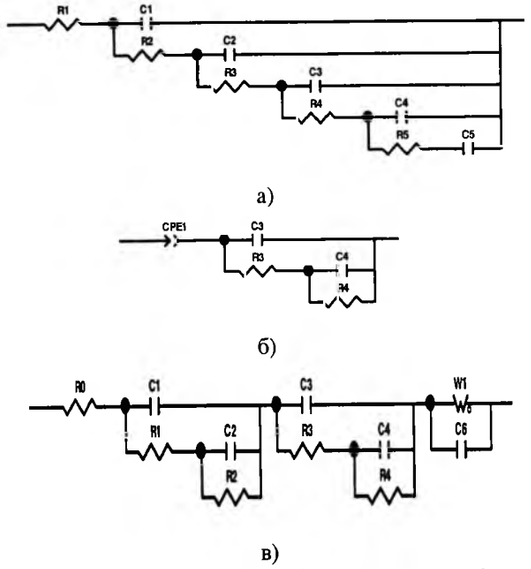


Рис. 5. Заступні електричні схеми для діаграм Найквіста супрамолекулярного ансамблю C<18-краун-ефір-6>.

Перша з них – це відома п'ятиланкова «Ladder»-схема у відповідності до моделі де Леві [7], а друга – відображає фарадеївську гетерогенну струмоутворюючу реакцію. Для з'ясування її ефективності було сформовано і досліджено електрохімічну систему

-Zn || KOH || C<18-КРАУН-ЕФІР-6>+.

Результати її гальваностатичного циклювання в діапазоні потенціалів 0-1,24 В та 0,4-1,24 В показані на рис. 6 та 7, відповідно. Отже, в першій області 0-0,4 В значення питомої ємності C<18-краун-ефір-6> склало ~ 10000 Ф/г, а в другій області 0,4-1,24 В відповідно 154 Ф/г.

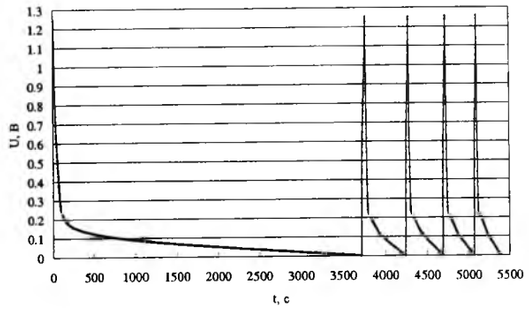


Рис. 6. Катодно-анодні гальваностатичні цикли C<18-краун-ефір-6> на основі абрикосового вугілля в області потенціалів 0-1,24 В.

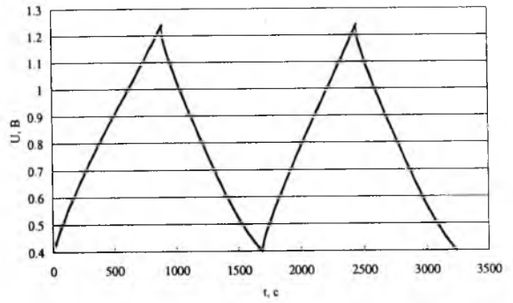


Рис. 7. Катодно-анодні гальваностатичні цикли C<18-краун-ефір-6> на основі абрикосового вугілля в області потенціалів 0,4-1,24 В.

З цього можна зробити наступні висновки:

- високе значення еквівалентної псевдоємності в області потенціалів 0-0,4 В власне і відповідає дугоподібним діаграмам Найквіста, наведеним на рис. 3 і відноситься до фарадеївського генерування енергії, про що свідчить характер гальваностатичних кривих, наведених на рис. 6;
- при додатній поляризації C<18-краун-ефір-6> з інтервалу 0,4-1,24 В (що не досягаються у симетричній комірці) величини ємності вказують на ємнісний характер накопичення енергії.

Таким чином, дана система за своєю суттю є функціонально-гібридною з потенціальними областями фарадеївського генерування і нефарадеївського накопичення енергії.

Висновки

1. При анодній поляризації органічний рецептор 18-краун-ефір-6, впроваджений у активоване вугілля, зв'язує катіони калію, зменшуючи тим самим активну поверхню, а відповідно – і питому ємність.

2. У додатній області потенціалів він, за рахунок зв'язування з вуглецевою матрицею, розблоковує її щодо фарадеївських процесів. Лімітуючим процесом у симетричній системі з електродами на основі C<18-краун-ефір-6> є процеси у від'ємній області потенціалів.

3. Заміна від'ємного електрода в останній системі на цинковий електрод призводить до розширення додатної області поляризації C<18-краун-ефір-6> порівняно з симетричною коміркою, в результаті якого при потенціалах 0,4-1,24 В спостерігається ємнісне накопичення енергії, а при нижчих потенціалах від 0,4 В реалізується фарадеївське генерування енергії з еквівалентною псевдоємністю ~ 10000 Ф/г, якому відповідає дугоподібний характер діаграм Найквіста.

Венгрин Б.Я. – старший науковий співробітник кафедри інженерного матеріалознавства та прикладної фізики Національного університету "Львівська політехніка";
Григорчак І.І. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики Національного університету «Львівська політехніка»;
Балабан О.В. – студентка кафедри інженерного матеріалознавства та прикладної фізики Національного університету "Львівська політехніка".

[1] B.E. Conway. *Electrochemical Supercapasitors*. Plenum Publishing, New York (1999).
[2] Aurelien Du Pasquier, Irene Plitz, John Gural, Serafin Menocal, Glenn Amatucci Characteristics and performance of 500 F asymmetric hybrid advanced supercapacitor prototypes// *Journal of Power Sources,* **113**, pp. 62-71 (2003).
[3] B.P. Bakhmatyuk, B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, Yu.O. Kulyk On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices // *Electrochimica Acta*, **52,** pp. 6604-6610 (2007).
[4] Н.В. Коровин Химические источники тока. Современное состояние // *Электрохимическая энергетика,* **3 (4)**, pp. 163-168 (2003).
[5] Yong-Hee Lee, Jong-Gil Oh, Hyung-Suk Oh, Hansung Kim Novel method for the preparation of carbon supported nano-sized amorphous ruthenium oxides for supercapacitors // *Electrochemistry Communications,* **10**, pp. 1035-1037 (2008).
[6] Ж.-М. Лен. *Супрамолекулярная химия: Концепция и перспективы*, Наука. Сиб. предприятие РАН, Новосибирск (1998).
[7] R. De Levie On porous electrodes in electrolyte solution: I. Capacitance effects// *Electrochimica Acta*, **8**, pp. 751-80 (1963).

B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, O.V. Balaban

Anode and Cathode Polaryzion Processes of Supramolecular Hierarhic Ensemble C<18-Crown-Ether-6> and Ionistor Parameters on its Base

National University «Lviv Politehnica», 12, S.Bandery Str., Lviv, 79013

The problem of coupling of capacitive storage and Faraday energy generation into unit device is solved. It is reached by formation of active electrode on the base of supramolecular complex C<18-crown-ether-6>, in which the organic receptor inserted into nano/meso poroes of activated carbon. It is shown that Faraday generation of energy occurs at low positive potentials whereas the capacitive storage – at higher potentials. As result the value of specific capacitance of faradaic process 10000 F/g was reached as well as 154 F/g of non-faradaic process.

Key words: nanoporous carbon, 18-crown-ether-6, ionistor, faradaic process.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 508-516

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 508-516

УДК 621.891+621.89+621.567; 539.62

ISSN 1729-4428

Л.М. Солтис, Г.О. Сіренко

Трибоповерхневі властивості карбопластика під час тертя та зношування по шорсткій ізотропній металевій поверхні без мащення та в середовищі дистильованої води

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
Тел. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: sirenkog@rambler.ru

Досліджено інтенсивність зношування полімерного композитного матеріалу на основі політетрафторетилену та вуглецевого волокна під час тертя по шорсткій ізотропній металевій поверхні без мащення та в середовищі дистильованої води. Знайдено апроксимаційні рівняння, які відбивають залежність інтенсивності зношування полімерного композиту з моментами спектральної щільності шорсткої поверхні, змодельованої ізотропним випадковим полем.

Ключові слова: шорсткість, інтенсивність зношування, ізотропна поверхня, тертя, композиційний полімерний матеріал, моменти спектральної щільності, металеве контртіло.

Стаття поступила до редакції 18.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Відомо [1–17], що трибоповерхневі властивості композитних полімерних матеріалів під час тертя та зношування по металевих контртілах визначаються параметрами шорсткої поверхні, величиною навантаження, швидкістю ковзання, температурою поверхонь тертя, середовищем, в якому відбувається динамічний контакт тощо.

Відомо, також [17–40], що найкращий математичний опис шорсткості поверхні виконаний за допомогою теорії випадкового поля.

Завдання дослідження: знайти за методом Брандона апроксимаційні рівняння інтенсивності зношування полімерного композиту з моментами спектральної щільності (СЩ) шорсткої ізотропної поверхні, а також проаналізувати результати та встановити мінорантні ряди впливу моментів спектральної щільності на інтенсивність зношування полімерного композиту на основі політетрафторетилену та вуглецевого волокна.

I. Експериментальна частина

1. Матеріали зразків. Досліджували зносостійкість композитного матеріалу – карбопластика [41–43] на основі ПТФЕ, наповненого 20% карбонізованого низькомодульного (LM) вуглецевого волокна УТМ-8, отриманого з гідратцелюлозного волокна (при термообробці за температури 1123 К в середовищі CH_4 в присутності антипіренів $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ та $(NH_4)_2HPO_4$) під час тертя та зношування без мащення та в дистильованій воді на трибометрі ХТІ-72 за схемами [I-1] та [II-2] відповідно [43].

2. Фрикційні випробування без мащення. Зносостійкість композитного матеріалу під час тертя та зношування без мащення досліджували за схемою [I-1] [43]: торець пальчика діаметром 10±0,05 мм і висотою 15±0,1 мм – площина контртіла; контртіло було виконано порожнистим діаметром 60±0,15 мм, висотою 35±0,2 мм, товщиною робочої частини поверхні тертя 5±0,2 мм, через порожнину проходила вода, завдяки якій підтримувався заданий тепловий режим поверхні тертя; вуглецева сталь 45 термооброблена (НВ 4,6 ГПа) з начальним середнім арифметичним відхиленням профілю поверхні Ra_0=0,22±0,02 мкм; питоме навантаження p=3 МПа (N_i=235,62 Н); швидкість ковзання v=1,1 м/с; температура T=373±2 К, що була визначена термопарою ХК на відстані 1±0,05 мм від поверхні сталі 45, а величини (в mV) записувались на стрічку потенціометра КСП-4.

Знос полімерних зразків визначали за зміною їх висоти Δh до і після кожного етапу зношування, вимірюючи висоту зразка разом із гніздовою головкою після 1 год. релаксації при кімнатній температурі на вертикальному оптиметрі з точністю ±0,5 мкм. За лінійним зносом Δh [мм] розраховували об'ємний знос ΔV [мм^3], за яким розраховували об'ємну інтенсивність зношування:

$$J_i = \frac{\Delta V_i}{S}\left[\frac{\text{мм}^3}{\text{м}}\right],$$

де S – шлях тертя [м], а потім об'ємну питому інтенсивність зношування:

$$J = \frac{\Delta V_i}{N_i \cdot S} = \frac{\Delta V}{N \cdot S}\left[\frac{\text{мм}^3}{\text{Н}\cdot\text{м}}\right],$$

де ΔV_i, ΔV – об'ємний знос [мм^3] одного або трьох зразків відповідно;

N_i, N – нормальне навантаження [Н] на один (N_i) або три (N) зразки відповідно.

3. Фрикційні випробування в середовищі дистильованої води. Зносостійкість композитного матеріалу під час тертя та зношування в дистильованій воді досліджували за схемою [II-2] [43]: сферична кінцівка (радіусом 6,35 мм) пальчика діаметром 10±0,05 мм і висотою 15±0,1 мм ковзала по площині металевого контртіла; при нормальному навантаженні на один зразок N_i=100 Н та N_Σ=300 Н на три зразка; швидкість ковзання v=0,3 м/с; температура металевих поверхонь T=313±1 К; металеві контртіла з вуглецевої сталі 45 (НВ 4,6 ГПа; Ra_0=0,23 мкм); вуглецевої сталі У-8 (НВ 1,8 ГПа; Ra_0=0,25 мкм); міді електролітичної М-1 (НВ 0,66 ГПа; Ra_0=0,30 мкм) та бронзи Бр. ОФ 6,5-0,15 (НВ 0,86 ГПа; Ra_0=0,28 мкм); контртіла були виконані у вигляді суцільного тіла діаметром 60±0,15 мм і товщиною 10±0,15 мм, які були покладені в гніздо порожнистого тіла діаметром 60±0,15 мм, висотою 35±0,20 мм, через яке пропускали технічну воду; металеве контртіло знаходилося в чашці, через яку пропускалася протічна дистильована вода; дослід проводився в 2 етапи: в режимі надграничного навантаження ($p \approx HB_y$), шлях тертя S_1=0–2 км, інтенсивність об'ємного зношування (J_1 [мм^3/Н·м]) та в режимі граничного навантаження, коли питоме навантаження приблизно дорівнювало міцності при стиску, S_2=2–18 км (J_2 [мм^3/Н·м]); сталий тепловий режим поверхні тертя підтримували протічною технічною та робочою дистильованою водою.

Величину об'ємного зносу і, відповідно, об'ємну питому інтенсивність зношування, розраховували за діаметрами (мм) плями зносу, виміряного на зразках (без розбирання головки) на оптичному мікроскопі з поділками.

4. Металеві контртіла та полімерні зразки шліфували на наждачній шкурці у довільних напрямках, далі припрацьовували зразки до ~ 100% контакту та знову металеві поверхні шліфували.

Профілограми знімали за допомогою профілометра-профілографа ВЭИ «Калибр». Знімали 50-60 базових довжин профілограми під кутом 45^0 до напрямку ковзання поверхні сталі 45.

Шорсткість поверхні оцінювали за методикою [44, 45] за моментами спектральної щільності (СЩ): нульового порядку $\mathbf{m_0}$, пов'язаного з висотним параметром; другого порядку $\mathbf{m_2}$, пов'язаного з градієнтом поверхні; четвертого порядку $\mathbf{m_4}$, пов'язаного з кривиною висот вершин ізотропної поверхні. Розрахункові формули для параметрів шорсткості поверхонь взяті з [19, 23, 24, 38–40].

II. Результати та обговорення

II. 1. Властивості карбопластика під час тертя та зношування по шорсткій ізотропній поверхні сталі 45 без мащення при відносно середніх нормальних навантаженнях.

1. Дамо оцінку внеску моментів СЩ поверхні вуглецевої сталі 45 термообробленої (НВ 4,6 ГПа) в інтенсивність зношування карбопластика, пов'язавши рівнянням ці величини за методом Брандона [46] за процедурою [47–50].

Рівняння регресії k-го порядку мало вигляд [47]:

$$y = a_0 f_1(x_1) f_2(x_2) \dots f_j(x_j) \dots f_k(x_k), \quad (1)$$

де $f_j(x_j)$ – будь-яка функція величини x_j.

Точність обробки результатів експерименту залежала від місця x_j (функції $f_j(x_j)$) у виразі (1): чим більший вплив x_j вносить в y, тим менший повинен бути порядковий номер індексу j [47].

Процедура розрахунків коефіцієнта a_0 та коефіцієнтів функцій $f_j(x_j)$ в рівнянні (1) виконана за методом Брандона [46, 47].

Вид функції $f_j(x_j)$ визначали шляхом побудови емпіричних ліній регресії. Спочатку за експериментальними точками виборки величин $y_1, x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_k$ будували поле кореляцій та емпіричну лінію регресії $y \sim x_1$. Таким чином визначали вигляд залежності:

$$\hat{y}_{x_1} = f_1(x_1) \quad (2)$$

та методом найменших квадратів (МНК) за [47–52] розраховували коефіцієнти цього рівняння.

Потім складали виборку нової величини:

$$y_1 = \frac{y}{f_1(x_1)}. \quad (3)$$

Нова величина y_1 вже не залежала від x_1, а визначалася параметрами $x_2, x_3, \dots, x_j, \dots, x_k$, тому можна було записати рівняння:

$$\hat{y}_1 = a_0 f_2(x_2) f_3(x_3) \dots f_j(x_j) \dots f_k(x_k). \quad (4)$$

За точками нової виборки величин y_1, x_2 будували поле кореляцій та визначали вигляд залежності:

$$\hat{y}_{x_2} = f_2(x_2). \quad (5)$$

Далі розраховували коефіцієнти (5) та складали виборку нової величини:

$$y_2 = \frac{y_1}{f_2(x_2)} = \frac{y}{f_1(x_1) \cdot f_2(x_2)}. \quad (6)$$

Величина y_2 вже не залежала від x_1 та x_2, а визначалася параметрами $x_3, x_4, \dots, x_j \dots, x_k$, тому можна було записати рівняння:

$$\hat{y}_2 = a_0 f_3(x_3) f_4(x_4) \dots f_j(x_j) \dots f_k(x_k). \quad (7)$$

Така процедура визначення функції $f_3(x_3)$, $f_4(x_4), \dots, f_j(x_j), \dots, f_k(x_k)$ продовжували до отримання виборки величини y_k:

$$y_k = \frac{y_{k-1}}{f_k(x_k)} = \frac{y}{f_1(x_1) f_2(x_2) \dots f_j(x_j) \dots f_k(x_k)}. \quad (8)$$

Величина y_k вже не залежала від x_1, x_2, … , x_j, … , x_k і визначала коефіцієнт a_0 рівняння (1):

$$\hat{y}_k = a_0 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} y_{ki}\ , \qquad (9)$$

де N – обсяг виборки.

Місце моментів СЩ $\mathbf{m_0}$, $\mathbf{m_2}$, $\mathbf{m_4}$ в апроксимаційних рівняннях визначали за коефіцієнтами кореляцій між $\mathbf{J}_i$ та $\mathbf{m}_j$ [46, 47].

2. Рівняння регресії 4-го порядку для отриманих результатів має вигляд:

$$J = a_0 f_0(m_0)\cdot f_2(m_2)\cdot f_4(m_4). \qquad (10)$$

Наприклад, для шляху тертя без мащення S_1=0…50 км за результатами експерименту процедура (1) … (9) полягала в наступному:

2.1. Будували поле кореляцій залежності інтенсивності зношування **J** від нульового моменту спектральної щільності (СЩ) ($\mathbf{m_0}$).

Емпірична лінія регресії показала, що функцію $f_0(m_0)$ доцільно шукати у вигляді параболи 2-го порядку:

$$f_0(m_0) = b_0 + b_1 m_0^{(0)} + b_{11} m_0^{(0)2}. \qquad (11)$$

2.2. Після визначення коефіцієнтів b_0, b_1, b_{11} за МНК [47–52], отримали:

$$f_0(m_0) = 1{,}232 + 29{,}740 m_0^{(0)} + 4{,}533 b_{11} m_0^{(0)2}. \qquad (12)$$

2.3. Далі за (3) розрахували виборку нової величини y_1 та побудували поле кореляцій та емпіричну лінію регресії $y_1 \sim m_2$, для якої добрим наближенням є лінійна лінія регресії:

$$f_2(m_2) = b_0' + b_1' m_2^{(0)}. \qquad (13)$$

2.4. Після визначення коефіцієнтів b_0, b_1 за МНК [47–52], отримали:

$$f_2(m_2) = 1{,}194 - 18{,}170 m_2^{(0)}. \qquad (14)$$

2.5. Аналогічно отримали:

$$f_4(m_4) = 0{,}994 + 53{,}893 m_4^{(0)} \qquad (15)$$

та коефіцієнт a_0=1,0·10^{-7} мм^3/(Н·м).

У підсумку отримали рівняння (16).

3. Рівняння зв'язку інтенсивності зношування карбопластика під час тертя без мащення з моментами СЩ $\mathbf{m_0}$, $\mathbf{m_2}$, $\mathbf{m_4}$ вихідної поверхні сталі має такий вигляд (адекватність рівнянь визначали за критерієм Фішера з рівнем значущості 0,05):

3.1. На шляху тертя S_1=0…50 км:

$$J_1 = (1{,}232 + 29{,}74 m_0^{(0)} - 4{,}533 m_0^{(0)2})\times \times (1{,}194 - 18{,}17 m_2^{(0)})(0{,}994 + 53{,}893 m_4^{(0)})\cdot 10^{-7} \qquad (16)$$

($\mathbf{r_0}$ = 0,981; $\mathbf{r_2}$ = 0,958; $\mathbf{r_4}$ = 0,546).

За (16) розрахункове значення інтенсивності зношування зразка карбопластика на шляху тертя S_1=0…50 км та вихідних значень моментів СЩ (для S_0=0 км): m_0=5,336·10^{-2} мкм^2; m_2=3,492·10^{-4}; m_4=1,198·10^{-5} мкм$^{-2}$, становило: $\hat{J}_1$=3,3144·10^{-7} мм^3/(Н·м), а експериментальне – $J_{1екс.}$=3,60·10^{-7} мм^3/(Н·м) [абсолютна похибка розрахунків за моделлю (16) Δ_a=|$J_{1екс.}$–$\hat{J}_1$|=0,2856·10^{-7} мм^3/(Н·м); відносна похибка $\Delta_в$=|($J_{1екс.}$–$\hat{J}_1$)/$J_{1екс.}$|=0,0793 (або 7,93%)].

3.2. На шляху тертя S_2=50…100 км:

$$J_2 = (1{,}571 + 3{,}495 m_0^{(0)} - 0{,}497 m_0^{(0)2})\times \times (0{,}996 + 0{,}203 m_2^{(0)})(1{,}012 - 94{,}692 m_4^{(0)})\cdot 10^{-7} \qquad (17)$$

($\mathbf{r_0}$ = 0,983; $\mathbf{r_2}$ = 0,930; $\mathbf{r_4}$ = 0,578)

За (17) розрахункове значення інтенсивності зношування зразка карбопластика на шляху тертя S_2=50…100 км та вихідних значень моментів СЩ (для S_0=0 км) суміжної металевої поверхні: m_0=5,336·10^{-2} мкм^2; m_2=3,492·10^{-4}; m_4=1,198·10^{-5} мкм$^{-2}$, становило: $\hat{J}_2$=1,7682·10^{-7} мм^3/(Н·м), а експериментальне – $J_{2екс.}$=2,07·10^{-7} мм^3/(Н·м) [Δ_a=0,3018·10^{-7}мм^3/(Н·м); $\Delta_в$=0,1458 (або 14,58%)].

3.3. На шляху тертя S_4=200…300 км:

$$J_4 = (2{,}913 + 1{,}244\cdot 10^2 m_2^{(0)} + 2{,}012\cdot 10^3 m_2^{(0)2})(0{,}999 + 1{,}121\cdot 10^{-3} m_0^{(0)})\times \times (1{,}007 - 58{,}403 m_4^{(0)})\cdot 10^{-7} \qquad (18)$$

($\mathbf{r_0}$ = 0,755; $\mathbf{r_2}$ = 0,829; $\mathbf{r_4}$ = 0,656).

За (18) розрахункове значення інтенсивності зношування зразка карбопластика на шляху тертя S_4=200…300 км та вихідних значень моментів СЩ (для S_0=0 км) суміжної металевої поверхні: m_0=5,336·10^{-2} мкм^2; m_2=3,492·10^{-4}; m_4=1,198·10^{-5} мкм$^{-2}$, становило: $\hat{J}_4$=2,9725·10^{-7} мм^3/(Н·м), а експериментальне – $J_{4екс.}$=3,83·10^{-7}мм^3/(Н·м) [Δ_a=0,8575·10^{-7} мм^3/(Н·м); $\Delta_в$=0,2239 (або 22,39%)].

3.4. На шляху тертя S_5=300…400 км:

$$J_4 = (1{,}33 + 4{,}945\cdot 10^3 m_4^{(0)} + 2{,}343\cdot 10^7 m_4^{(0)2})(1{,}017 - 3{,}178 m_2^{(0)})\times \times (1{,}021 - 2{,}42 m_0^{(0)})\cdot 10^{-7} \qquad (19)$$

($\mathbf{r_0}$ = 0,267; $\mathbf{r_2}$ = 0,673; $\mathbf{r_4}$ = 0,955).

За (19) розрахункове значення інтенсивності зношування зразка карбопластика на шляху тертя S_5=300…400 км та вихідних значень моментів СЩ (для S_0=0 км) суміжної металевої поверхні: m_0=5,336·10^{-2} мкм^2; m_2=3,492·10^{-4}; m_4=1,198·10^{-5} мкм$^{-2}$, становило: $\hat{J}_5$=1,2600·10^{-7} мм^3/(Н·м), а експериментальне – $J_{5екс.}$=1,63·10^{-7}мм^3/(Н·м) [Δ_a=0,3700·10^{-7} мм^3/(Н·м); $\Delta_в$=0,2270 (або 22,70%)].

У (16) – (19) $\mathbf{J_1}$, $\mathbf{J_2}$, $\mathbf{J_4}$, $\mathbf{J_5}$ – інтенсивності зношування композиту на шляху тертя 0…50, 50…100, 200…300 та 300…400 км відповідно в мм^3/(Н·м); $\mathbf{m_0}$ (мкм^2), $\mathbf{m_2}$ (безрозмірна величина), $\mathbf{m_4}$ (мкм$^{-2}$) – моменти спектральної щільності вихідної поверхні сталі 45; $\mathbf{r_0}$, $\mathbf{r_2}$, $\mathbf{r_4}$ – коефіцієнти кореляцій інтенсивностей зношування композиту та моментів нульового, другого та четвертого порядків СЩ вихідної поверхні сталі відповідно.

Ці результати показують, що при збільшенні шляху тертя від 0 до 400 км, зростає від 7,93 до 22,70% відносна похибка розрахунків інтенсивності зношування $\mathbf{J}_i$ від вихідних моментів СЩ.

3.5. Як видно з величин коефіцієнтів рівнянь регресії (16–19), інтенсивність зношування карбопластика суттєво залежить від моментів СЩ вихідної поверхні контртіла із сталі 45, при цьому за силою

внеску моментів СЩ в інтенсивність зношування їх можна поставити у такі мінорантні ряди (оцінка за абсолютними величинами коефіцієнтів кореляцій):

для шляху тертя

0…50 км $\quad E(m_0) > E(m_2) >> E(m_4);$ (20)

50…100 км $\quad E(m_0) > E(m_2) >> E(m_4);$ (21)

200…300 км $\quad E(m_2) > E(m_0) >> E(m_4);$ (22)

300…400 км $\quad E(m_4) >> E(m_2) >> E(m_0).$ (23)

Як видно із цього порівняння, на шляху тертя від S_0=0 км до S_i=100-150 км привалює момент $\mathbf{m_0}$ – параметр, що пов'язаний з висотою мікронерівностей, при S_i > 150 км до S_4=300 км – $\mathbf{m_2}$ – параметр, що пов'язаний з градієнтом вихідної поверхні сталі, а при S_4 > 300 км – $\mathbf{m_4}$ – параметр, що пов'язаний з кривинами вихідної поверхні сталі. Таким чином, можна стверджувати, що при терті без мащення та середнього питомого навантаження та шорсткості вихідної поверхні Ra_0=0,22 мкм на формування проміжних шарів впливають в першу чергу кривини, а потім градієнт вихідної поверхні контртіла.

3.6. Рівняння зв'язку інтенсивності зношування (мм^3/Н·м) на шляху тертя S_5=300-400 км з моментами $m_0^{(4)}$, $m_2^{(4)}$, $m_4^{(4)}$ СЩ поверхні контртіла із сталі 45, яка утворилася після 300 км ковзання композиту, має такий вигляд ($r_2^{(4)}$ = 0,937; $r_0^{(4)}$ = 0,771; $r_4^{(4)}$ = 0,644):

$$J_5 = 1{,}004(1{,}348 + 4{,}44\cdot 10^2 m_2^{(4)} + 7{,}632\cdot 10^5 m_2^{(4)2})(0{,}808 + 1{,}107 m_0^{(4)})\times \times (1{,}188 - 7{,}892\cdot 10^3 m_4^{(4)})\cdot 10^{-7}. \qquad (24)$$

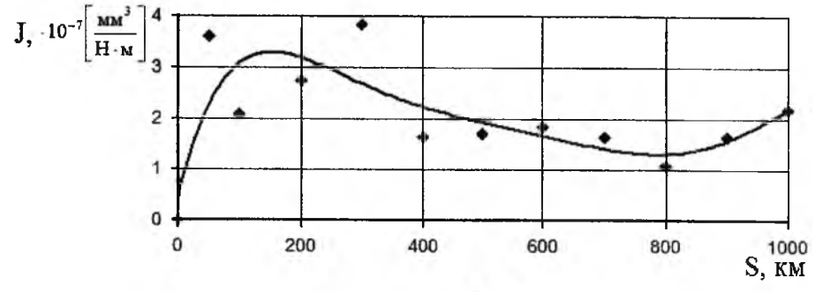
За (24) розрахункове значення інтенсивності зношування зразка карбопластика на шляху тертя S_5=300…400 км та значень моментів СЩ металевої поверхні, яка утворилася після 300 км ковзання: $m_0^{(4)}$=6,1716·10^{-2}мкм^2; $m_2^{(4)}$=4,616·10^{-4}; $m_4^{(4)}$=1,101x x10^{-5} мкм$^{-2}$, становило: $\hat{J}_5$=1,6620·10^{-7} мм^3/(Н·м), а експериментальне – $J_{5екс.}$=1,63·10^{-7}мм^3/(Н·м) [Δ_a=0,032x x10^{-7}мм^3/(Н·м); $\Delta_в$=0,0196 (або 1,96%)].

Як видно із величин коефіцієнтів рівняння регресії (24), інтенсивність зношування суттєво залежить від моментів СЩ металевої поверхні контртіла із сталі 45, що утворилася в процесі тертя, при цьому, судячи з (22), (23), (24) та рис. 1 (в, г, ґ), ця залежність підпорядкована моментам СЩ фактично хвилястої плавучої поверхні контртіла у такій послідовності ефектів від $\mathbf{m}_i$: $E(m_2) > E(m_0) > E(m_4)$. Через 500-600 км тертя інтенсивність зношування знову, як і (19), (23), залежить від моментів СЩ металевої поверхні, що утворилася після 500-600 км ковзання, так: $E(m_4^i) >> E(m_2^i) > E(m_0^i)$.

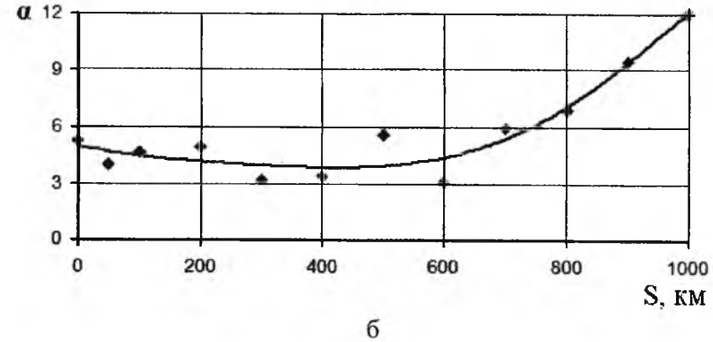
3.7. Дійсно, рівняння зв'язку інтенсивності зношування (мм^3/Н·м) на шляху тертя S_{11}=900-1000 км з моментами $m_0^{(10)}$, $m_2^{(10)}$, $m_4^{(10)}$ СЩ поверхні контртіла із сталі 45, яка утворилася після 900 км ковзання композиту, має такий вигляд ($r_4^{(10)}$ = 0,969; $r_2^{(10)}$ = 0,752; $r_0^{(10)}$ = 0,564):

$$J_{11} = 1{,}005(1{,}381 + 5{,}654\cdot 10^4 m_4^{(10)} + 3{,}434\cdot 10^8 m_4^{(10)2})(1{,}236 - 8{,}998 m_2^{(10)})\times \times (1{,}222 - 2{,}122 m_0^{(10)})\cdot 10^{-7}. \qquad (25)$$

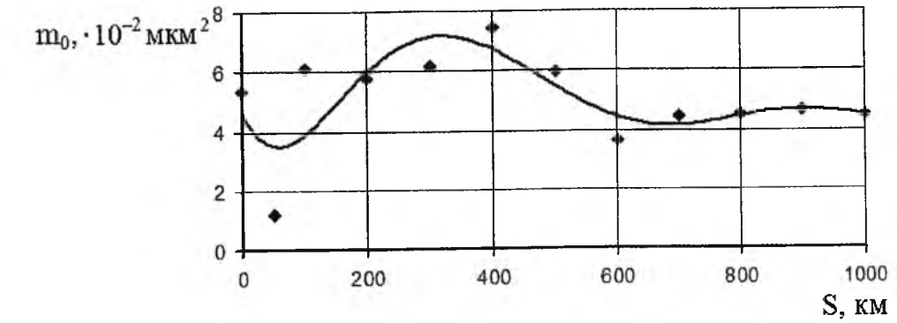
За (25) розрахункове значення інтенсивності зношування зразка карбопластика на шляху тертя S_{11}=900…1000 км та значень моментів СЩ металевої поверхні, яка утворилася після 900 км ковзання: $m_0^{(10)}$=4,628·10^{-2}мкм^2; $m_2^{(10)}$=1,268·10^{-4}; $m_4^{(10)}$=0,329x x10^{-5} мкм$^{-2}$, становило: $\hat{J}_{11}$=2,1926·10^{-7} мм^3/(Н·м), а експериментальне – $J_{11екс.}$=2,17·10^{-7} мм^3/(Н·м) [Δ_a= 0,0226·10^{-7}мм^3/(Н·м); $\Delta_в$=0,0104 (або 1,04%)].



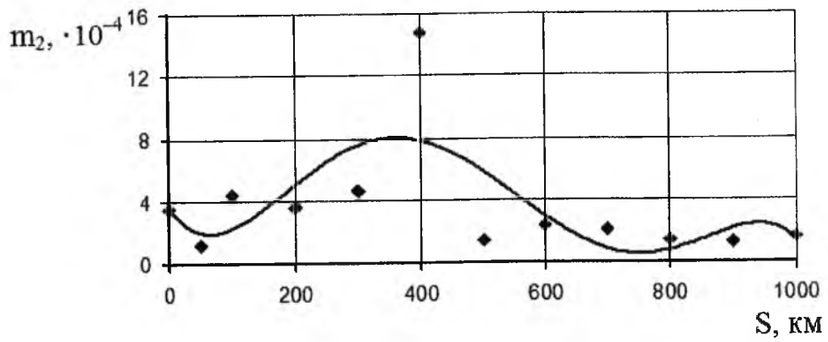
а



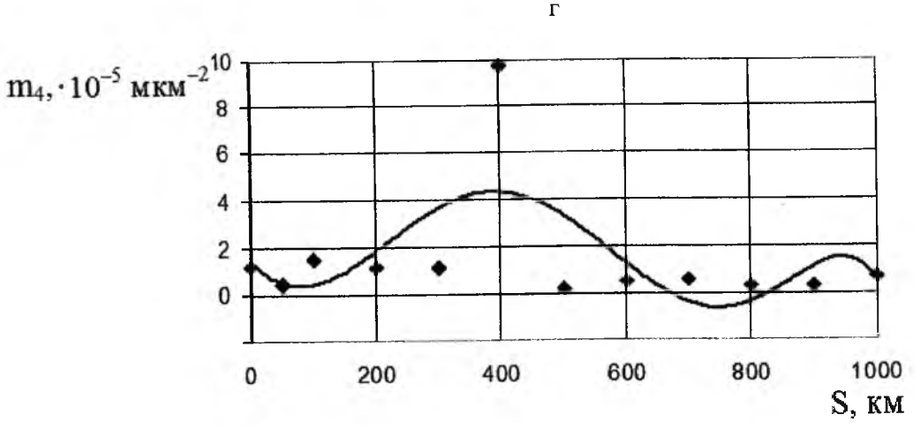
б



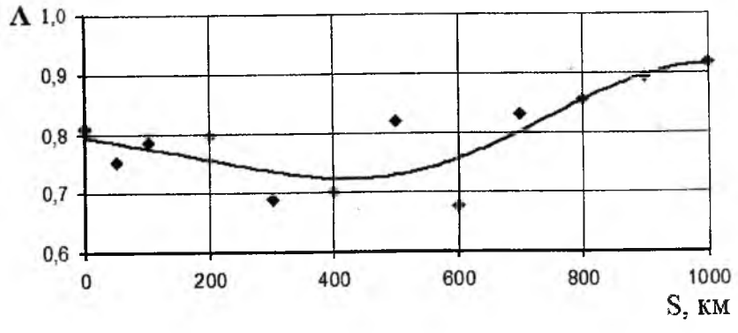
в



г



г



д

Рис. 1. Графіки залежностей від шляху тертя: інтенсивностей зношування J (а), параметрів широкосмугастості α (б) та ширини Λ спектра СЩ (д), моментів СЩ нульового m_0 (в), другого m_2 (г) та четвертого m_4 (г) порядків.

Як видно з величин лінійних коефіцієнтів рівняння регресії (25), на шляху тертя S_{11}=900…1000 км інтенсивність зношування суттєво залежить від моментів СЩ поверхні металевого контртіла, що утворилася після 900 км ковзання за ефектами від $\mathbf{m}_j$: $E(m_4) >> E(m_2) > E(m_0)$.

4. На рис. 1 приведені графіки залежностей: інтенсивності зношування зразків композиту **J** від шляху тертя **S** (а); параметру широкосмугастості спектру α від шляху тертя **S** (б); моментів спектральної щільності (СЩ): нульового порядку $\mathbf{m_0}$, пов'язаного з висотним параметром (в); другого порядку $\mathbf{m_2}$, пов'язаного з градієнтом поверхні (г); четвертого порядку $\mathbf{m_4}$, пов'язаного з кривиною висот вершин ізотропної поверхні (г), від шляху тертя **S**; параметру, що характеризує середнє квадратичне значення ширини ізотропного спектру **Λ**, від шляху тертя **S** (д).

Як видно з рис. 1, окрім **α=*f*(S)** та **Λ=*f*(S)**, решта залежностей $\mathbf{m_0}$=*f*(S), $\mathbf{m_2}$=*f*(S), $\mathbf{m_4}$=*f*(S) носять хвилястий характер.

II. 2. Властивості карбопластика під час тертя по шорсткій ізотропній металевій поверхні в дистильованій воді при надграничних та граничних нормальних навантаженнях.

Дамо оцінку внеску моментів СЩ металевої поверхні в інтенсивність зношування карбопластика, пов'язавши рівнянням ці величини за методом Брандона (місце моментів $\mathbf{m_0}$, $\mathbf{m_2}$, $\mathbf{m_4}$ в апроксимаційних рівняннях визначали за коефіцієнтами кореляцій між $\mathbf{J}_i$ та $\mathbf{m}_j$).

Під час тертя та зношування у дистильованій воді при надграничних ($\mathbf{J_1}$) та граничних ($\mathbf{J_2}$) навантаженнях на полімерний зразок для інтенсивності зношування карбопластика отримані такі рівняння регресії:

• сталь 45 (НВ 4,6 ГПа):

$$\mathbf{J_1} = (11{,}309 + 1{,}615\cdot10^2 m_0 - 41{,}856\, m_0^2)(0{,}849 + 23{,}29 m_2)(0{,}988 + 5{,}103\cdot10^2 m_4)\cdot10^{-7} \quad (26)$$

($\mathbf{r_0}$ = 0,784; $\mathbf{r_2}$ = 0,618; $\mathbf{r_4}$ = 0,472);

$$\mathbf{J_2} = (32{,}267 + 1{,}033\cdot10^2 m_0 - 18{,}872\, m_0^2)(0{,}954 + 5{,}348 m_2)(1{,}034 - 1{,}464\cdot10^3 m_4)\cdot10^{-7} \quad (27)$$

($\mathbf{r_0}$ = 0,740; $\mathbf{r_2}$ = 0,639; $\mathbf{r_4}$ = 0,497);

• сталь У-8 (НВ 1,8 ГПа):

$$\mathbf{J_1} = 0{,}9965(7{,}805 + 1{,}981\cdot10^2 m_0 - 90{,}663\, m_0^2)\,x\,x(1{,}598 - 2{,}535\cdot10^2 m_2)(1{,}145 - 4{,}103\cdot10^3 m_4)\cdot10^{-7} \quad (28)$$

($\mathbf{r_0}$ = 0,805; $\mathbf{r_2}$ = 0,718; $\mathbf{r_4}$ = 0,272);

$$\mathbf{J_2} = 0{,}9907(22{,}319 + 60{,}438 m_0 - 17{,}794\, m_0^2)(1{,}311 - 1{,}666\cdot10^2 m_2)(1{,}199 - 5{,}967\cdot10^3 m_4)\cdot10^{-7} \quad (29)$$

($\mathbf{r_0}$ = 0,517; $\mathbf{r_2}$ = 0,338; $\mathbf{r_4}$ = –0,127);

• мідь електролітична М-1 (НВ 0,66 ГПа):

$$\mathbf{J_1} = 0{,}9999(4{,}569 - 15{,}943 m_2 + 7{,}57\cdot10^4 m_2^2)(1{,}022 - 1{,}09\cdot10^{-2} m_0)(0{,}819 + 1{,}195\cdot10^3 m_4)\cdot10^{-7} \quad (30)$$

($\mathbf{r_0}$ = 0,742; $\mathbf{r_2}$ = 0,932; $\mathbf{r_4}$ = 0,408);

$$\mathbf{J_2} = (3{,}869 - 7{,}01\cdot10^3 m_4 + 7{,}843\cdot10^6 m_4^2)(0{,}952 + 2{,}564\cdot10^{-2} m_0)(0{,}91 + 11{,}556 m_2)\cdot10^{-7} \quad (31)$$

($\mathbf{r_0}$ = 0,187; $\mathbf{r_2}$ = 0,151; $\mathbf{r_4}$ = –0,249);

• брондза Бр. ОФ 6,5-0,15 (НВ 0,86 ГПа):

$$\mathbf{J_1} = (8{,}321 + 1{,}599\cdot10^2 m_2 + 1{,}577\cdot10^4 m_2^2)(1{,}037 - 2{,}779\cdot10^{-2} m_0)(0{,}966 + 1{,}573\cdot10^2 m_4)\cdot10^{-7} \quad (32)$$

($\mathbf{r_0}$ = 0,690; $\mathbf{r_2}$ = 0,824; $\mathbf{r_4}$ = 0,545);

$$\mathbf{J_2} = (3{,}448 + 9{,}99\cdot10^2 m_4 + 7{,}172\cdot10^6 m_4^2)(1{,}077 - 5{,}806\cdot10^{-2} m_0)(1{,}003 - 0{,}242 m_2)\cdot10^{-7} \quad (33)$$

($\mathbf{r_0}$ = –0,178; $\mathbf{r_2}$ = 0,117; $\mathbf{r_4}$ = 0,470),

де J_1, J_2 – інтенсивності зношування (мм^3/Н·м) на шляху тертя 0…2 км (надграничні навантаження) та 2…18 км (граничні навантаження) відповідно;

m_0, m_2, m_4 – моменти спектральної щільності металевої вихідної поверхні;

r_0, r_2, r_4 – коефіцієнти кореляцій між інтенсивностями зношування і відповідними моментами СЩ вихідної поверхні металевого контртіла.

За силою внеску моментів СЩ в інтенсивність зношування зразків карбопластика в умовах, коли утворення проміжної плівки на контртілі утруднено, знайдені такі співвідношення за ефектами від $\mathbf{m}_j$ металевої поверхні:

• для твердої поверхні вуглецевої сталі 45 (НВ 4,6 ГПа):

$$E(m_0) > E(m_2) > E(m_4) \text{ (для } I_1 \text{ і } I_2); \quad (34)$$

• для м'якої поверхні вуглецевої сталі У-8 (НВ 1,8 ГПа):

$$E(m_0) > E(m_2) >> E(m_4) \text{ (для } I_1 \text{ і } I_2); \quad (35)$$

• для міді електролітичної М-1 (НВ 0,66 ГПа) та олово-фосфористої брондзи Бр. ОФ 6,5-0,15 (НВ 0,86 ГПа):

$$E(m_2) > E(m_0) > E(m_4) \text{ (для } I_1); \quad (36)$$

$$E(m_4) > E(m_0) > E(m_2) \text{ (для } I_2). \quad (37)$$

Для контртіл з міді та брондзи лінійний зв'язок $\mathbf{J} \sim \mathbf{m}_j$ статистично малозначущий для граничних навантажень (2-ий етап випробувань).

Висновки

1. Інтенсивність зношування карбопластика збільшується із зростанням m_0, m_2, m_4 вихідної поверхні. На шляху тертя без мащення 0-50 км це збільшення відбувається інтенсивніше, ніж на шляху 300-400 км і залежить від природи спряженої поверхні.

2. Топографія поверхні спряженого металу є домінуючим фактором у визначенні величини зносу карбопластиків не тільки на початку тертя (тобто пов'язане з параметрами вихідної поверхні), але і в процесі тертя, коли спряжена поверхня твориться самим композитом.

3. Кривини у вершинах вихідної шорсткої ізотропної поверхні вуглецевої сталі 45 визначають

формування поверхонь пари тертя та зносостійкість полімерного композиту на основі політетрафторетилену та карбонізованого вуглецевого волокна при умовах тертя без мащення, коли утворюється проміжна плівка на суміжних поверхнях.

4. Для твердої та м'якої сталей висотний параметр у більшій мірі, а потім градієнт поверхні та набагато менше кривини у вершинах вихідної шорсткої поверхні сталей визначають інтенсивність зношування в обох режимах навантаження, для м'яких стопів на основі міді градієнт поверхні у більшій мірі, потім висота нерівностей і менше кривина вершин визначають інтенсивність зношування $\mathbf{J_1}$ полімерного композиту в режимі надграничних навантажень, а в режимі граничних навантажень кривини у більшій мірі визначають інтенсивність зношування $\mathbf{J_2}$, ніж висота нерівностей та ще менше градієнт поверхні в умовах, коли утруднено формування проміжних шарів на металевих поверхнях у дистильованій воді.

Солтис Л.М. – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії;
Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

[1] С.Б. Айнбиндер, Н.Г. Андреева, Э.Л. Тюнина. Параметри шероховатости контртела, определяющие износостойкость полиэтилена // *Трение и износ*, **11** (1), сс. 12-21 (1981).
[2] А.С. Ахматов. *Молекулярная физика граничного трения*. Физматиздат, Москва. 472 с. (1963).
[3] Г.М. Бартенев, В.В. Лаврентьев. *Трение и износ полимеров*. Химия, Ленинград. 240 с. (1972).
[4] В.А. Белый, А.И. Свириденок, М.И. Петроковец, В.Г. Савкин. *Трение полимеров*. Наука, Москва. 204 с. (1972).
[5] Ф.П. Боуден, Д. Тейбор. *Трение и смазка твердых тел* / Пер. с англ. Н.М. Михина, А.А. Силина. Машиностроение, Москва. 544 с. (1968).
[6] Д.Н. Гаркунов. *Триботехника*. Машиностроение, Москва. 424 с. (1985).
[7] Н.Б. Демкин. *Контактирование шероховатых поверхностей*. Наука, Москва. 227 с. (1970).
[8] В.С. Комбалов. *Влияние шероховатости твердых тел на трение и износ*. Наука, Москва. 112 с. (1974).
[9] Б.И. Костецкий. *Трение, смазка и износ в машинах*. Техніка, Киев. 396 с. (1970).
[10] И.В. Крагельський, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов. *Основы расчетов на трение и износ*. Машиностроение, Москва. 526 с. (1977).
[11] И.В. Крагельський. *Трение и износ*. Машиностроение, Москва. 480 с. (1968).
[12] Н.М. Михин. *Внешнее трение твердых тел*. Наука, Москва. 222 с. (1977).
[13] Д. Мур. *Трения и смазка эластомеров* / Пер. с англ. Г.И. Бродского. Химия, Москва. 264 с. (1977).
[14] Г. Польцер, Ф. Майсснер. *Основы трения и изнашивание* / Пер. с нем. О.Н. Озерского, В.Н. Пальянова. Машиностроение, Москва. 264 с. (1984).
[15] *Трение, изнашивание и смазки*: Справочник в 2-х кн. / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. Машиностроение, Москва. Кн. 1: 400 с. (1978), Кн. 2: 358 с. (1979).
[16] М.В. Кіндрачук, В.Ф. Лабунець, П.І. Пашенко, Є.В. Корбут. *Трибологія: Підручник*. НАУ-друк, Київ. 392 с. (2009).
[17] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис. Моделі нанометричної та мікрометричної шорсткості поверхні твердих тіл (Огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **11** (2), сс. 423-446 (2010).
[18] М.С. Лонге-Хиггинс. Статистическая геометрия случайных поверхностей // *Гидродинамическая неустойчивость*. Мир, Москва. сс. 124-167 (1964).
[19] П.Р. Найяк. Применение модели случайного поля для исследования шероховатых поверхностей // *Проблемы трения и смазки*, **93** (Ser. F, 3), сс. 85-95 (1971).
[20] Я.А. Рудзит, Ю.Я. Кризберг. Расчет вероятносных характеристик микротопографических параметров шероховатых поверхностей, используемых в задачах трения и износа // *Трение и износ*, **3** (6), сс. 1048-1057 (1982).
[21] Н.Ф. Семенюк. Исследования топографии поверхностей методом случайного поля и разработка расчетных методов оценки фактической площади контакта при трении твердых тел: Дис. … канд. техн. наук: 05.02.04. – Якутск: Ин-т физико-техн. проблем Севера СО ЯФ АН СССР. 149 с. (1983).
[22] Н.Ф. Семенюк, Г.С. Калда, Е.С. Соколан. Использование метода случайных полей при расчете параметров шероховатости, влияющих на тепловые процессы в трущихся телах // *Проблемы трибологии*, (1), (1996).
[23] Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сиренко. Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения с помощью модели случайного поля: 1. Распределение высот вершин, средняя кривизна в вершинах, градиент поверхности // *Трение и износ*, **1** (3), сс. 465-471 (1980).
[24] Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сиренко. Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения с помощью модели случайного поля: 2. Полная кривизна, главные кривизны и отношение главных кривизн в вершинах микронеровностей, удельная площадь гауссовской поверхности и удельный объем зазора // *Трение и износ*, **1** (5), сс. 815-823 (1980).
[25] Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сиренко. Топография и контактные явления анизотропных шероховатых поверхностей трения // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конфер. «*Трибоника и антифрикционное материаловедение*». – Новочеркасск. 27-29.05.1980. Изд-во Новочеркас. политех. ин-та, Новочеркасск. С. 22 (1980).

[26] Н.Ф. Семенюк, К.С. Соколан. Кривизна в вершинах виступів поверхонь тертя поршневих ущільнень // *Проблеми трибології*, (2), (2000).
[27] Н.Ф. Семенюк. Средние значения полной и средней кривизны в вершинах, высоты неровностей анизотропной шероховатой поверхности // *Трение и износ*, **7** (5), сс. 830-840 (1986).
[28] Н.Ф. Семенюк. Средняя высота выступов шероховатой поверхности и плотность пятен контакта при контактировании шероховатой поверхности с гладкой // *Трение и износ*, **7** (1), сс. 85-90 (1986).
[29] Н.Ф. Семенюк, Е.В. Терлецкая. Моделирование шероховатых изотропных поверхностей. Сообщение I // *Проблемы трибологии*, (1), сс. 83-89 (1998).
[30] Н.Ф. Семенюк, Е.В. Терлецкая. Моделирование шероховатых изотропных поверхностей. Сообщение II // *Проблемы трибологии*, (1), сс. 90-97 (1998).
[31] А.П. Хусу, Ю.Р. Виттенберг, В.А. Пальмов. *Шероховатость поверхностей. Теоретико-вероятностный подход*. Наука, Москва. 344 с. (1975).
[32] M.S. Longuet-Higgins. Statistical Properties of a moving waveform // *Proc. Cambridge Philos. Soc.* London, (52), P. 234 (1956).
[33] M.S. Longuet-Higgins. Statistical Properties of an isotropic random surface // *Philos. Trans. of the Royal Soc.* London, **250** (A), pp. 157-174 (1957).
[34] M.S. Longuet-Higgins. The Statistical Analysis of a Random Moving Surface // *Philos. Trans. of the Royal Soc.* London, **249** (A), pp. 321-387 (1957).
[35] M.S. Longuet-Higgins. The Statistical distribution of the curvature of a random Gaussian surface // Proc. Cambridge Philos. Soc. London, (54), P. 439 (1958).
[36] N.F. Semenjuk. Entwicklung von Berechnungsverfahren der Reibungs und Verschleiβtheorie mit Hilfe des Modells stochastischer Felder: Diss. B an der Technisen Hochschule Zittau - Zittau, 160 s. (1991).
[37] G. Sirenko, M. Semenyuk. Surface Phenomena on Rough Mating Surfaces Modelled by an Anisotropic Random Fields // Abstracts, information and participants Ukrainian-French Symposium "*Condensed Matter: Science and Industry*". – Lviv, 20-27 February 1993. IPhCS NANU, Lviv. P. 60 (1993).
[38] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис. Щільність ймовірностей розподілу висот вершин шорстких поверхонь твердих тіл, змодельованих випадковим полем // *Фізика і хімія твердого тіла*, **11** (3), сс. 768-779 (2010).
[39] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис. Розподіл кривин у вершинах мікро- та нанонерівностей шорстких поверхонь твердих тіл, змодельованих випадковим полем // *Фізика і хімія твердого тіла*, **11** (4), сс. 914-927 (2010).
[40] М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис. Ґрадієнт анізотропної нано- та мікрошорсткої поверхні твердого тіла, змодельованої випадковим полем // *Фізика і хімія твердого тіла*, **12** (1), сс. 200-207 (2011).
[41] Г.А. Сиренко. *Антифрикционные карбопластики*. Техніка, Киев. 195 с. (1985).
[42] Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никинов. *Антифрикционные термостойкие полимеры*. Техніка, Киев. 246 с. (1978).
[43] Г.О. Сіренко. Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. … докт. техн. наук: спец. 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали, Хмельницький технологічний ін-т. – Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ; Київ, 537 с. (1997): іл., табл. – Бібліогр.: с. 432-451 (275 назв).
[44] Г.А. Сиренко, Н.Ф. Семенюк. Методика определения моментов спектральной плотности шероховатых поверхностей уплотнительной пары // *Тез. докл. 3-го Всесою. совещания по уплотнительной технике*. ВНИИкомпрессормаш, Сумы, сс. 46-47 (1982).
[45] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис. Методика експериментального дослідження нано- та мікрошорсткости поверхні за допомогою моделі випадкового поля // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія*, (X), сс. 123-140 (2010).
[46] D.B. Brandon // I.S.A. Journal. **6** (7) (1959).
[47] С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. *Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии*. Химия, Москва. 476 с. (1978).
[48] В.В. Кафаров. *Методы кибернетики в химии и химической технологии*. Химия, Москва-Ленинград (1971).
[49] С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. *Статистические методы планирования и обробки экспериментов*. Изд-во МХТИ, Москва (1972).
[50] В.В. Налимов, Н.А. Чернова. *Статистические методы планирования экстремальных экспериментов*. Наука, Москва. 310 с. (1965).
[51] В.Б. Тихомиров. *Планирование и анализ эксперимента*. Легкая индустрия, Москва. 264 с. (1974).
[52] М.Н. Степнов. *Статистическая обработка результатов механических испытаний*. Машиностроение, Москва. 232 с. (1972).

Л.М. Солтис, Г.О. Сіренко

L.M. Soltys, H.O. Sirenko

Tribosurface Properties of Carbonplastic in Friction and Wear on Rough Isotropic Metal Surface without Lubrication and in Distilled Water

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
Tel. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: sirenkog@rambler.ru

The intensity of wear of polymer composite material based on polytetrafluoroethylene and carbon fiber in friction on rough isotropic metal surface without lubrication and in distilled water have been researched. Approximating equations of intensity of wear of polymer composite with moments of spectral density of rough surface modeled by isotropic random field has been found.

Key words: roughness, intensity of wear, isotropic surface, friction, composite polymer material, moments of spectral density, metal counterface.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 517-520

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 517-520

УДК 621.891.22:621.892.094:621.892.099.6

ISSN 1729-4428

V.I. Dzyuba, L.I. Koval, O.L. Ilnitska, and V.I. Pekhnyo

Biomimetic Approach to the Design of Antiwear Additives to Eco-Friendly Lubricating Compositions

V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry; Ukrainian National Academy of Sciences, prospect Palladina 32/34, 03680 Kyiv-142, Ukraine. E-mail: dzyuba@ionc.kar.net.

It has been shown by standard test methods for a number of 1,3-dicarbonylic copper (II) complexes as an example that biomimetic approach can be used in the molecular design of antiwear additives for eco-friendly lubricating compositions. The effect of the structure of alkyl substituents of the chelate unit of complexes on the thickness of the antiwear layers of the friction zone has been established by Auger electron spectroscopic studies.

***Keywords*:** Antiwear additives; Coordination compounds; Tribology; Auger electron spectroscopy (AES).

Стаття поступила до редакції 26.08.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Introduction

The lubrication industry uses a variety of terms to address "environmental" lubricants. "Environmentally acceptable" (EA) lubricant is the most commonly used term, which is reflected in the ASTM D 5864-95 standard. A number of commercially available lubricating oils, greases, hydraulic fluids based on vegetable oils, synthetic esters, polyglycols comply with the criteria of the above standard, viz: 60 % biodegradability into CO_2 and water within 28 days [1]. However, since February 2005 after the implementation of the Kioto Protocol, only the lubricating compositions whose base fluids are manufactured using renewable raw materials and which contain appropriative additives can be positively classed as eco-friendly lubricants. The fats of plants and microalgae and their synthetic derivatives (esters of fatty acids and aliphatic alcohols or polyols) as base fluids for lubricants [2, 3] fully comply with the present-day requirements.

It was found in semiempirical way that of the large variety of antiwear additives to lubricants based on mineral and synthetic oils, coordination compounds of transition metals and various polydentate organic ligands, such as phosphorus-, sulfur- containing ones, are some of the most efficient additives [4]. However, these ligands are classified as environmentally dangerous substances [5]; besides, the sulfur- containing additives are "poisons" for copper- containing friction pairs, such as bronze/steel, since these additives cause increased wear [6]. Basing themselves upon their experience in the development of lubricants and lubrication systems for a multitude of machines and facilities, the experts of the U.S. Army Corps of Engineers (USACE) came definitively to the conclusion that it is necessary to develop new types of additives oriented towards use in really eco-friendly, biobased lubricating compositions [1]. An example of the implementation of this world trend is development of environmentally friendly lubricants for the sheet metal forming operations [7].

I. Experimental

Ethyl laurate was synthesized by esterification of lauric acid with ethanol from readily available raw materials of vegetable origin according to known method [8]. After repeated fractional distillation (bp 92°C, 12 Pa), the compound had an acceptable purity, 99.7 % (GC/MS Agilent 6890/5973 inert). Four-ball wear test machine (Falex) and SRV test machine (Optimol) were used for tribology research. The Auger electron spectroscopic (AES) analyses were performed in the ultra-high vacuum chamber (approx. 10^{-8} Pa) of a JEOL JAMP-10S scanning microprobe. The accelerating voltage of the primary electron beam and the beam current were 5 kV and 1 μA, respectively. The diameter of the beam was 0.5 μm. The spectra were recorded with a cylindrical mirror analyser in the derivative mode, $E \cdot dN(E)/dE$ (where $N(E)$ is the number of electrons with energy E) vs. the kinetic energy, E. The energy resolution, $\Delta E/E$, of the analyser was ~ 0.7 %. The depth profiles were obtained using argon ions to sputter sequential atomic layers with an accelerating voltage of 2 kV. The sputtering rate was 1 nm/min. For the AES analyses, the most wear-resistant portions of friction surfaces, i.e. portions on micro-asperity tips of wear tracks, were selected. A detailed description of the technique of AES experiment for above purposes is

given in [9].

II. Results and discussion

Lauric acid ethyl ester was selected as the simplest representative of the environmentally acceptable base fluids for the lubricating compositions. The compound is nontoxic and has a wide temperature range of liquid state. Ethyl laurate is one of the base oils that are most resistant to thermal oxidative degradation, which minimizes the effect of autoxidation on the tribological characteristics of lubricating composition [6]. To satisfy the environmental challenges to the full, a biomimetic approach was employed to select chemical structures of the model additives being developed by us, viz. the central atom (copper) of these coordination compounds is one of the metals in the series of the indispensable elements (Mg, Ca, Fe, Cu, Zn, etc) of the biochemical systems of living organisms [10]. The organic constituents (ligands, L) of the above complexes are derivatives of β-dicarbonyls, compounds that occur in Nature [11]. It should be noted that β-ketoesters are patented as lubricant additives [12]. An effective synthetic method for β-ketoesters, including hexyl acetoacetate has been developed [13]. We had investigated earlier a number of copper (II) complexes of the general formula CuL_2 (***1-4***), where HL (proligands) is: ***1*** 2,2,6,6-tetramethtyl-3,5-heptanedione; ***2*** 2,4-decanedione; ***3*** hexyl acetoacetate; ***4*** *tert*-butyl acetoacetate. It has been found by spectroscopic studies that compounds ***1-4*** are isostructural both as crystals and in solutions of nonpolar and weakly-polar solvents: they have a square-planar structure of the chelate unit [14], which is in good agreement with X-ray crystallographic data for the complexes ***1*** and ***4*** [15]. Ethyl laurate as a base fluid as well as lubricating compositions ***1-4***, solutions of copper complexes (0.07 mol/L), were tested for antiwear and antifriction properties in accordance with the requirements of the ASTM D 4172-94 standard (Four-Ball Method) at a load of 392 N (40 kgf). The results of the tests showed that though the base fluid has a low viscosity (2.63 mm^2/s at 40°C) [15], it possessed good tribological characteristics: wear scar diameter D_s = 0.53 mm, average friction coefficient f_{av} = 0.049. The wear scar diameter in the lubricating compositions turned out to be of the same order of magnitude as in ethyl laurate. For the scientists to deal with the problems of friction and wear, an important point at all considerations is the question of whether a protective layer is formed or, alternatively, the bulk material is modified. Scherge at al. had ascertained definitely by several instrumental methods, including AES: the depth profiles have proved that foreign chemical elements can be detected up to depths of several hundred nanometers in the volume. The depth of penetration of these elements correlates with microwaviness (wavelength and amplitude) of friction surfaces and also with macro effects such as change in friction coefficients and amounts of wear [17]. At the friction zone, an intensive mass transfer of chemical elements occurs from solid body into lubricating fluid and on the other hand – the atoms of the additive of the lubricating composition can penetrate deeply under friction surface [18]. The surfaces and near-surface layers of wear tracks on steel balls were investigated by AES. It has been found by layer-by-layer Ar^+ ion-beam etching that the ultimate depth of penetration of copper atoms (65 nm for sample ***1***, 11 nm for sample ***2***) into metal matrix is affected by the structure of the alkyl substituents of ligands rather than by chemical structure of the nearest environment of the central atom of complexes. It was a surprise to us that bis(2,2,6,6-tetramehtyl-3,5-heptanedionato)copper (II), $Cu(DPM)_2$, which has a much better screening of the central atom by branched alkyl substituents in comparison with bis(2,4-decanedionato)copper (II), $Cu(AHM)_2$, which has linear alkyl substituents, may give such an effect when using it as an additive. As was pointed out above, however, these complexes have a planar structure of the chelate unit. This is a consequence of copper atom d-orbital being involved in the aggregate π-electron system, which encompasses both chelate rings, together with the metal atom, which stabilizes the overall planar double-cyclic structure of the chelate skeleton (fig. 1).

In the complex $Cu(DPM)_2$, the central atom has nine

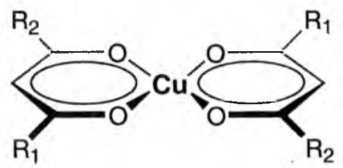


Fig. 1. Structure of the copper complexes ***1*** ($R_1 = R_2$ – *tert*-butyl) and ***2*** (R_1 - methyl, R_2 – hexyl).

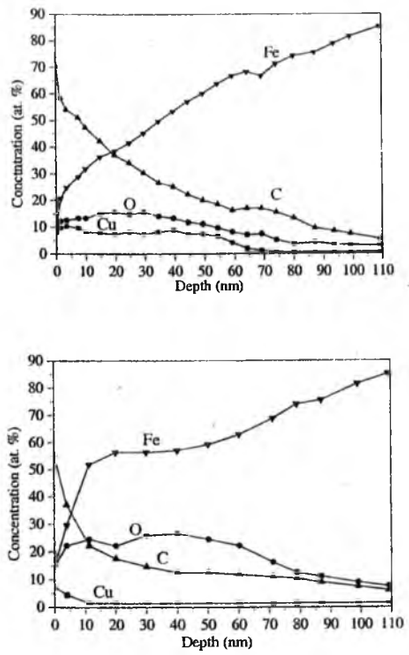


Fig. 2. Depth profile by Auger electron spectroscopy of wear tracks. Upper graph: sample ***1***; lower graph: sample ***2***.

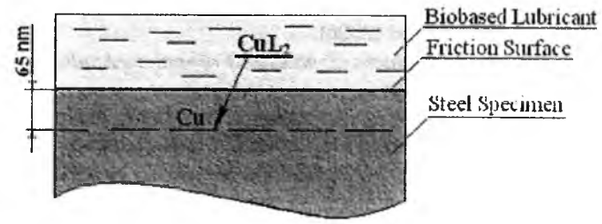


Fig. 3. Dzyuba. Penetration of copper atoms under the friction surface.

Table 1.

Antiwear and antifriction properties of base fluid and the lubricating composition ***1-4*** (ASTM D 6425-99).

Sample #	D_s, mm	f_{min}/f_{max}	f_{15}	f_{30}	f_{90}	f_{120}
Ethyl laurate	1.46	0.105/0.153	0.133	0.114	0.130	0.138
1	0.98	0.120/0.155	0.125	0.123	0.121	0.120
2	0.99	0.119/0.153	0.127	0.123	0.121	0.119
3	1.05	0.110/0.137	0.122	0.121	0.112	0.111
4	1.05	0.127/0.138	0.130	0.135	0.135	0.138

d-electrons and acts as an acceptor, completing the construction of its d-shell to the stable $3d^{10}$ configuration, whereby it makes for the intensification of donor properties of alkyl substituents of the ligand [19]. The different depth of penetration of copper atoms under the friction surface of samples ***1*** and ***2*** may be attributed to a difference in the electron donating ability of the substituents (*t*-Bu > Hex > Me) of the chelate rings of the complexes $Cu(DPM)_2$ and $Cu(AHM)_2$ (fig. 2).

The AES investigations were carried out under the conditions of sample evacuation to 10^{-8} Pa. The complex $Cu(DPM)_2$ is a light-volatile compound [18], therefore the presence of this substance in the native form on the friction surface under ultra-high vacuum conditions is ruled out. The copper atoms, detected by the above method, on the friction track and all the more so, under the friction surface of sample ***1*** may be interpreted as a product of chemical interaction between the additive and the body of steel specimen (fig. 3).

Very probably, the excellent lubricity of the base fluid masks the action of additives in compositions ***1-4*** in the case of testing by the ASTM D 4172-94 method. Therefore, we used the ASTM D 6425-99 method, where testing is performed at much larger specific loads on the friction assembly than in the Four-Ball Method. The results of tests at a load of 300 N are listed in the table1.

Conclusions

Comparative analysis of the data listed in the table shows that the additives improve considerably both the antiwear and antifriction characteristics of the base fluid and gives an option for further development of eco-friendly commercially available lubricants. The work is in progress, and we hope that the approach described in this communication will be common to a number of other coordination compounds as additives, complexes with various biometals as central atoms and other polydentate organic ligands, structural analogs of compounds occurring *in vivo*.

Дзюба В.І. – провідний інженер ІЗНХ НАН України;
Коваль Л.І. – к.х.н., наук.співр. ІЗНХ НАН України,
Ільницька О.Л. – провідний інженер ІЗНХ НАН України
Пехньо В.І. – член-кореспондент НАН України, д.х.н., професор, зав. відділом ІЗНХ НАН України.

[1] *EM 1110-2-1424. Engineering and Design Lubricants and Hydraulic Fluids*, ed. U.S. Army Corps of Engineers (USACE), Washington; DC 20314-1000, 187p. (1999).
[2] A. Willing. Lubricants based on renewable resources - an environmentally compatible alternative to mineral oil products // *Chemosphere*, **43** (1), pp. 89-98 (2001).
[3] O.V. Kuzyshyn, H.A. Sirenko, O.H. Sirenko, N.I. Jurenko, O.P. Palamarchuk, O.L. Savjak. Lubricants on the base of vegetable oils for the contact surfaces in friction and wear (Review) // *Physics and Chemistry of Solid State*, **10** (4), pp. 905-918 (2009).
[4] G.A. Kovtun, V.V. Sukhoveev. Antiwear properties of complexes of metals: connection of a structure with efficiency. // *Ukr. Khim. Zh.* (Russ. Ed.), **66** (9-10), pp. 22-27 (2000).

[5] A. Morina, T. Liskiewicz, A. Neville. Designing new lubricant additives using biomimetic // *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, **87,** pp. 157-166 (2006).
[6] D. Klamann, *Lubricants and Related Products. Synthesis. Properties. Applications. International Standards* (Russ. Ed.), Khimiya, Moscow, 488 p. (1988).
[7] M. Lovell, C.F. Higgs, P. Deshmukh, A. Mobley. Increasing formability in sheet metal stamping operations using environmentally friendly lubricants // *J. Mater. Proc. Techn.*, **177** (1-3), pp. 87-90 (2006).
[8] H. Henecka, In: *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Vol. **8,** pp. 522-523 (1952).
[9] O.A. Mishchuk, A.V. Telemko, Yu.G. Gorpinko. Thin film properties of near-surface microvolumes of metal formed by friction // *Physics and Chemistry of Solid State*, **3** (3) pp. 491-497 (2002).
[10] D.R. Williams, *The Metals of Life* (Russ. Ed.), Mir, Moscow, 236 p. (1975).
[11] P.J. Roughley, D.A. Whiting. Experiments in the biosynthesis of curcumin // *J. Chem. Soc., Perkin I*, pp. 2379-2388 (1973).
[12] A. Gutierrez, R. J. Hartley. Friction modifiers for engine oil composition // *U.S. Patent* 6,358,896 B1 (2002).
[13] L.I. Koval, V.I. Dzyuba, O.L. Ilnitska, V.I. Pekhnyo. Efficient transesterification of ethyl acetoacetate with higher alcohols without catalysts // *Tetrahedron Lett.*, **49** (10), pp. 1645-1647 (2008).
[14] L.I. Koval, O.L Ilnitska, V.I. Dzyuba, A.M. Korduban, V.I. Pekhnyo. Electron and X-ray photoelectron spectra and structure of dicarbonyl complexes of copper (II) with massive liner and branched alkyl substituents // *Ukr. Khim. Zh.* (Russ. Ed.), **73** (1), pp. 3-9 (2007).
[15] S. Patnaik, T.N. Guru Row, L. Raghunathan, A. Devi, J. Gowami, S.A. Shivashankar, S. Chandrasekaran, W.T. Robinson. Low-temperature structure of two copper-based precursors for MOCVD: aquabis(*tert*-butyl acetoacetato)copper(II) and Bis(dipivaloylmethanido)copper(II) // *Acta Cryst.*, **C52**, pp. 891-894 (1996).
[16] G. Knothe, K.R. Steidley. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. // *Fuel*, **84** (9), pp. 1059-1065 (2005).
[17] M. Scherge, D. Shakhvorostov, K. Pöhlmann. Fundamental wear mechanism of metals // *Wear* **255** (1-6), pp. 395-400 (2003).
[18] V. Shyrokov, O. Bilous. Features of physical and chemical processes are between the metallic friction // *Physics and Chemistry of Solid State*, **11** (1), pp. 214-220 (2010).
[19] G.V. Girichev, N.I. Giricheva, N.V. Belova, N.P. Kuz'mina. Structure of the gas-phase *sp*- and *d*-element bis(dipivaloylmetanato) complexes // *Russ. J. Coord. Chem.*, **25** (12), pp. 833-841 (1999).

В.І. Дзюба, Л.І. Коваль, О.Л. Ільницька, В.І. Пехньо

Біоміметичний підхід в дизайні протизношувальних присадок для екоприйнятних мастильних композицій

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
проспект академіка Палладіна 32/34, 03680 Київ-142, Україна. E-mail: dzyuba@ionc.kar.net.

На прикладі ряду 1,3-дикарбонильних комплексів міді (II), стандартними методами випробувань показано, що біоміметичний підхід може бути застосовано в молекулярному дизайні протизношувальних присадок для екоприйнятних мастильних композицій. Оже-спектральними дослідженнями виявлено вплив будови алкільних замісників хелатних циклів комплексів на товщину протизношувальних шарів зони тертя.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 2 (2011) С. 521-525

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 2 (2011) P. 521-525

УДК 541.1

ISSN 1729-4428

T.M. Nazarova[1], V.S. Lysenko[2], A.N. Nazarov[2], V.M. Tomashik[2], D. Flandre[3]

Hydrogen as a Source of High-Temperature Charge Instability in Silicon-on-Insulator Structures and Field Effect Transistors

[1]National Technical University "KPI", Prospekt Peremogy 37, 03056 Kyiv, Ukraine
[2]Institute of Semiconductor Physics, NASU, Prospekt Nauki 45, 03028, Kyiv, Ukraine
[3]Microelectonics Lab. (DICE), Universite Catholique de Louvaine,
Place du Levant, 3, Louvain-la-Neuve, 1348, Belgium

Study of the high-temperature charge instability (HTCI) phenomenon in the buried oxide (BOX) of Silicon-On-Insulator (SOI) fully depleted (FD) inversion mode (IM) n-MOSFETs and high-temperature dynamic currents in capacitors, fabricated in silicon implanted by oxygen (SIMOX) and silicon bonded with dioxide silicon (UNIBOND) materials with similar CMOS process sequence, is performed. It was shown, that nature of the HTCI process is associated with protons generation in imperfect region near the BOX/ silicon substrate interface at temperature above 200^{0}C. Activation energy for protons generation process is obtained (1.2 eV for SIMOX and from 0.9 to 1.5 eV for UNIBOND material), and the diffusion coefficient for the proton movement in the BOX is calculated ($D = 4x10^{-4}\exp(-0.55/kT)$, cm^2/s).

Key words: protons, buried oxide, silicon-on-insulator, high-temperature charge instability

Стаття поступила до редакції 03.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Introduction

In papers [1 - 3] the high-temperature charge instability (HTCI) effect in buried oxide (BOX) of MOS field-effect transistors (MOSFETs) fabricated in silicon-on insulator (SOI) structures obtained by oxygen ion implantation in silicon (SIMOX) technique [4] has been observed. This effect consists in the creation of a drain current jump after a negative voltage has been applied to the substrate at temperature above 200^{0}C. Some suggestions have been proposed to explain such phenomenon [2, 3], however up to now the exact origin of this effect is still under speculation. In this paper we show, that the HTCI is also observed in MOSFETs, fabricated on basis of UNIBOND SOI material [4], and we present a number of evidences that the phenomenon is associated with proton generation near the BOX/silicon substrate interface in conditions of high temperature and electric field.

I. Experimental

Fully depleted (FD) inversion mode (IM) SOI n-MOSFETs have been fabricated in standard single implanted (SI) SIMOX and UNIBOND materials with similar CMOS process sequence. In the same chip, n-type capacitor has also been fabricated. The thickness of the BOX, the silicon layer and the gate oxide were 400, 80 and 35 nm, respectively.

The source-drain current of the MOSFETs and dynamic current through the BOX of the capacitors [5, 6] as a function of the back-gate voltage (I_DV_{BG} and DIV_{BG}, correspondingly) have been measured in the temperature range from 20 to 320 ^{0}C. In Figure 1 a schematic representation of the measurement circuits of the using devices are depicted. The negative front gate voltage ($V_G = -1V$) was applied to avoid the charge coupling effect between potentials at front and back silicon film/dielectric interfaces.

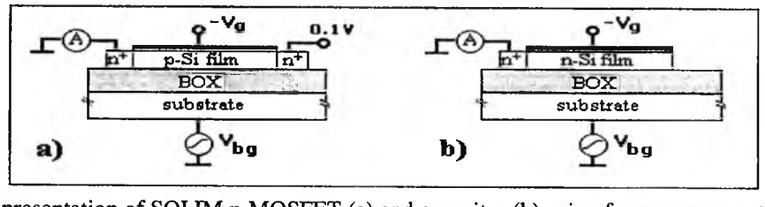


Fig. 1. Schematic presentation of SOI IM n-MOSFET (a) and capacitor (b) using for measurements in this paper.

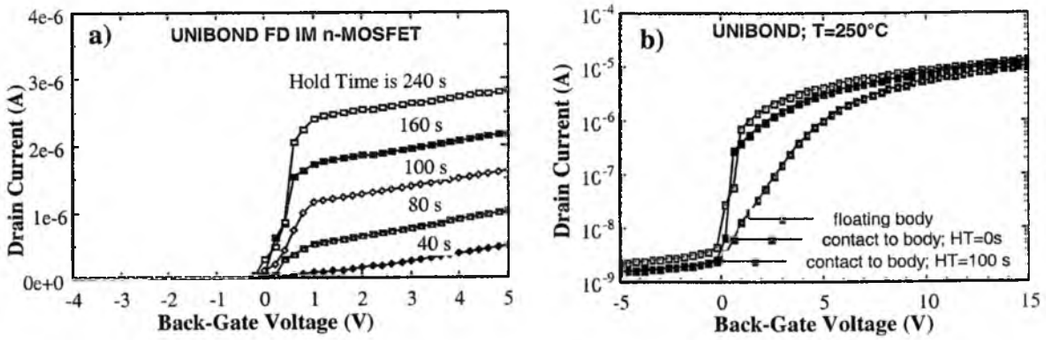


Fig. 2. Drain current vs. back-gate voltage of UNIBOND SOI FD n-MOSFETs as a function of hold time at –10 V (a) applied to substrate at temperature 280 ^{0}C and for floating body and contact to silicon film (b) measured at 250 ^{0}C (back gate voltage changes from –10 V to +20 V).

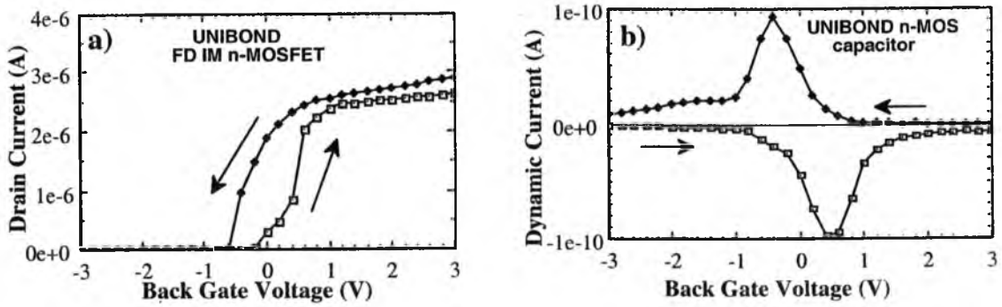


Fig. 3. I_dV_{bg} (a) and dynamic IV_{bg} (b) characteristics measured at back-gate voltage changing from –10 V to +20 V and back at 280 ^{0}C.

II. Results and discussion

High-temperature back-gate charge instability in SOI n-MOSFETs and the BOX of capacitors

When a negative voltage at temperature above 200^{0}C is applied to the substrate of the SOI FD IM n-MOSFET fabricated both in SIMOX and UNIBOND wafers, holds some time and changes towards a positive voltage a significant drain current "jump" near zero volt is observed. Increase of hold time at negative voltage results in increase of the current "jump" (Figure 2a). The observed phenomenon is not abolished by grounding of the silicon film (Figure 2b), that attests the charge processes in the BOX can play considerably role in the arising instability, but not floating body effects.

It should be noted that a origin of the drain current "jump" in the I_DV_{BG} characteristic correlates with creation of the dynamic current peak in the DIV_{BG} (Figure 3). It is well known that creation of current peaks at high temperature in dynamic current-voltage characteristic of MOS capacitor is associated with ion movement inside of the dielectric [5, 6]. Furthermore the observed hysteresis of the subthreshold region of the MOSFET's I_DV_{BG} characteristic and current peak in the dynamic IV_{BG} (see Figure 4) corresponds to positively charged ion movement through the BOX.

Increase of the hold time of the negative voltage applied to the substrate results in an increase of the ion current peak amplitude in the DIV_{BG} characteristic (Figure 4a) similar way as the drain current "jump" in the SOI MOSFET's I_DV_{BG} characteristic (Figure 2a). Accumulated positive charge, calculated from the drain current "jump" of the I_DV_{BG} characteristics (as that was suggested in [2]), and ion moving charge, calculated from the dynamic current peak square, possesses sufficient good correlation (Figure 4b).

Thus, we can conclude that the positively charged ions generated in the BOX at high temperature are mainly responsible for the drain current "jump" in the I_DV_{BG} characteristics of the SOI MOSFETs. The negative bias applied to the substrate during the generation of the moving positive charge testifies that the phenomenon occurs near the BOX/substrate interface, which is a most imperfect location both in SIMOX and UNIBOND materials [7].

Determination of the moving charge parameters

At temperature above 200^{0}C a maximum of the current peak in the dynamic IV_{BG} characteristics occurs at voltage whose value only slightly depends on measurement temperature. Thus, in these conditions the ion diffusion process in the BOX can be described by so-called equilibrium model [5], in which the ion distribution is determined by inner and outer electric fields, and trapping in the volume and the interfaces of

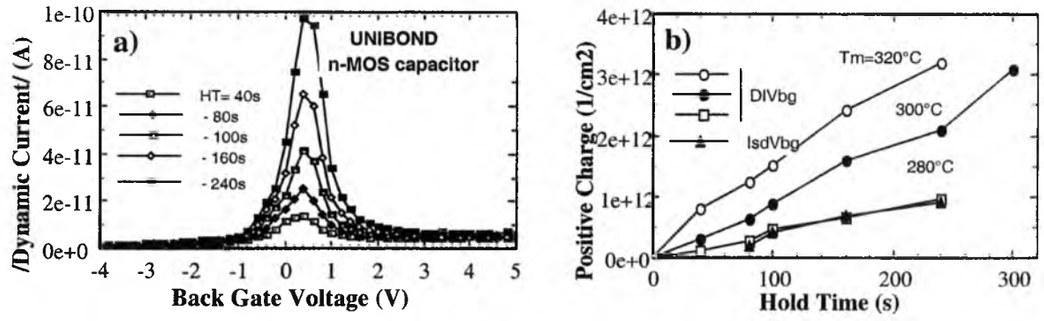


Fig. 4. Dynamic IV_{bg} characteristics of SOI capacitor as a function of hold time at –10V applied to the substrate (a) and charge determined from square under dynamic current curve and from drain current "jump" vs. hold time at –10V as a function of measurement temperature.

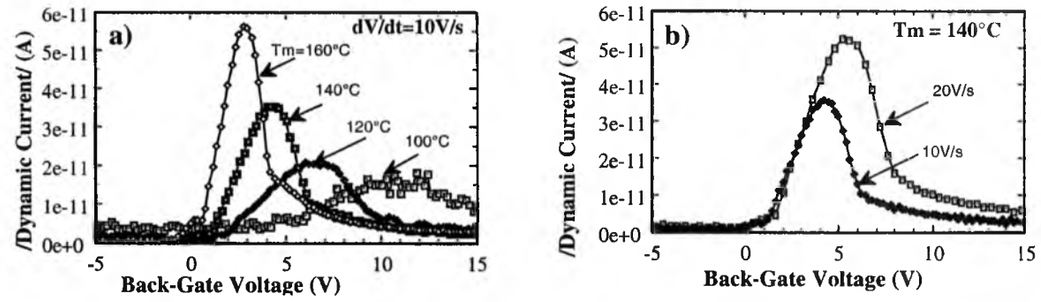


Fig. 5. Dynamic IV_{bg} characteristics measured at different temperatures (a) and back-gate voltage scan speeds (b) of the SOI capacitor. The back-gate voltage is changed from –10V to +20V.

the BOX is neglected. In this case the parameters of the diffusion process are not possible to determine. However the positively charged moving ions after generation can be remain in the BOX at low temperature (up to 50^{0}C) for quite long time. At these conditions the considerable shift of maximum of the current peak in the dynamic IV_{BG} characteristics measured at different temperatures and back-gate voltage scan speeds is observed (Figure 5).

The mobility of the ions, μ, and their diffusion coefficient, D, can be calculated from expressions [6]:

$$\mu = 2d^2\alpha/(V_m^2), \quad (1a)$$

and

$$D = (kT/q)\,\mu, \quad (1b)$$

where d is the BOX thickness, α is the back-gate voltage scan speed, V_m is the voltage at which the current maximum is observed, other quantities have their common meaning. Under deriving of the Eq. (1a) it was suggested that the current peak has a maximum when the ions pass through dielectric and reach the opposite interface. From data presented in Figure 6(a) dependences of the ion mobility and the diffusion coefficient versus temperature have been calculated:

$$\mu = 1.3\times10^{-2}\exp(-0.55/kT),\ cm^2/V\,s \quad (2a)$$

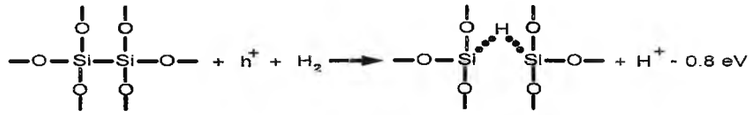
$$D = 4\times10^{-4}\exp(-0.55/kT),\ cm^2/s. \quad (2b)$$

Obtained activation energy, $E_A = 0.55$ eV, is slightly below than that for proton diffusion in the BOX of SOI structures ($E_A = 0.78$ eV [8]), which was annealed in hydrogen at high temperature (near 700 ^{0}C). However, firstly, the activation energy for proton diffusion in SiO_2 it was obtained to possess a values in wide range (from 0.3 to 1.2 eV) [8 - 10] and depends on the method of measurements; secondly, recalculation of the diffusion coefficient for 700 ^{0}C, using our value obtained from Eq.(2b), gives us the amount equals to 5.4×10^{-7} cm^2/s, which is in good accordance with those measured for proton diffusion coefficient in SIMOX BOX [11]. Diffusion coefficient for sodium ions, which often occurs in dioxides, at 140 ^{0}C is about 1×10^{-15} cm^2/s [12], that is considerable lower than for our case (6×10^{-11} cm^2/s). Thus, we can conclude that protons are probably responsible for the observed HTCI effect.

Mechanism of positive charge generation

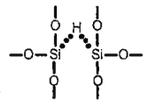
As it was described above the positive moving ions (protons) are generated in the BOX near the BOX/substrate interface at high temperature under negative bias applied to the substrate. The activation energy of this positive charge generation, E_A^g, can be calculated from increase of value of the drain current "jump" versus hold time and temperature of measurement, as it was proposed in paper [2]. In case of the SIMOX wafers it was shown, that $E_A^g = 1.2$ eV [2]. For the UNIBOND wafer the calculation demonstrates the distributed value for E_A^g from 0 9 to 1.5 eV.

In papers [13, 14] simulations using of the first-principles density functional theory demonstrated that protons are effectively generated by following reaction



(3)

Thus, interaction of H_2 molecules which can be introduced in the BOX during technological processes with oxygen vacancy defects in dioxide results in creation of proton and hydrogen bridges



( ). This reaction progresses with uptake of energy equal to 0.8 eV, that is closed to those obtained from our experiment. Different local inviroment have to lead to changing of the energy in frame of ± 0.2 eV [14].

Presence of the oxygen vacancy defects near the BOX/substrate interface in SIMOX wafers is confirmed by EPR experiments [15]. Also, for SIMOX and UNIBOND wafers an existence of silicon enriched region near the BOX/substrate interface was found by our SIMS measurements [16]. The last attests the oxygen vacancy defect location in region near the BOX/substrate interface, where we observe the positive moving ions generation. Thus, protons can be generated at high temperature in silicon enriched region of the BOX of SOI structures that result in creation of observed HTCI phenomena in SOI MOSFETs.

Conclusions

It was shown that high-temperature charge instability in SOI structure and fully depleted SOI MOSFETs at applied voltage to silicon substrate is associated with proton generation on oxygen vacancy defects in the BOX located near the BOX/ silicon substrate interface. Activation energy for the proton generation was determined for SIMOX and UNIBOND SOI materials and accounted 1.2 eV for SIMOX and from 0.9 to 1.5 eV for UNIBOND materials. Diffusion coefficient versus temperature calculated from dynamic current-voltage characteristic of the SOI UNIBOND capacitor accounted $D = 4x10^{-4} \exp(-0.55/kT)$, cm^2/s.

Назарова Т.М. – старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету України «КПІ»;
Лисенко В.С. – завідувач відділом, чл.-кор. НАН України, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України;
Назаров О.М. – провідний науковий співробітник, доктор ф.-м.н., професор, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України;
Томашик В.М. – завідувач відділом, доктор хім. н., професор, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України;
Flandre Denis – professor, head of the Microelectronics Laboratory (DICE) of Université catholique de Louvain.

[1] A.N. Nazarov, J.P. Colinge, and I.P. Barchuk. Research of high-temperature instability processes in buried dielectric of fully depleted SOI MOSFETs // *Microelectronic Engineering*, **36**, pp.363-366 (1997).
[2] A.N. Nazarov, I.P. Barchuk, V.S. Lysenko, and J.P. Colinge. Parameter extraction for buried oxide traps from high-temperature kink-effect of back-channel SOI n-MOSFET // in Silicon-on-Insulator Technology and Devices IX, pp.299-306, Electrochemical Society Inc., Pennington (1999).
[3] A.N. Nazarov, I.P. Barchuk, V.S. Lysenko, and J.P. Colinge, Association of high-temperature kink-effect in SIMOX SOI fully depleted n-MOSFET with bias temperature instability of buried oxide // *Microelectronic Engineering*, **48**, pp. 379-382 (1999).
[4] J.P. Colinge. Silicon-on-insulator technology: materials for VLSI. 3rd-ed., Kluwer Academic Publishers, Boston. Dorbrecht. London. 384 p. (2004)
[5] A.G. Tangena, N.F. de Rooij, and J. Middelhoek. Sensitivity of MOS structures for contamination with H+, Na+ and Ka+ ions // *J. Appl. Phys.*, **49** (11), pp.5576-5583 (1978).
[6] M.H. Hillen, G. Greeuw, and J.F. Verweij. On the mobility of potassium ions in SiO_2 // *J. Appl. Phys.* **50** (7), pp. 4834-4837 (1979).
[7] A.N. Nazarov, V.I. Kilchytska, Yu. Houk, and D. Ballutaud. Mechanisms of positive charge generation in buried oxide of UNIBOND and separation by implanted oxygen silicon-on-insulator structures during high-field electron injection// *J. Appl. Phys.*, **94** (3), pp.1823-1832 (2003).
[8] K. Vanheusden, W.L. Warren, R.A.B. Devine, D.M. Fleetwood, J.R. Schwank, M.R. Shaneyfelt, P.S. Winokur, and Z.J. Lemnios. Non-volatile memory device based on mobile potons in SiO_2 thin films // *Nature*, 386, pp. 587-589 (1997).
[9] S.R. Hofstain. Proton and sodium transport in SiO2 films // *IEEE Trans. Electron Devices,* ED-14 (11), pp.749-759 (1967).
[10] R.A.B. Devine, and G.V. Herrera. Electric-field-induced transport of protons in amorphous SiO_2 // *Phys. Rev. B* **63**, pp. 233406-1-4 (2001)

[11] V. Girault. Diffusing species in the proton generation process in $Si/SiO_2/Si$ structures // *J. Appl. Phys.*, **88** (12), pp.7179-7186 (2000).
[12] S.R. Hofstain. An investigation of instability and charge motion in Metal-Silicon oxide-Silicon structures // *IEEE Trans. Electron Devices,* ED-13 (12), pp.222-237 (1966).
[13] P.E. Bunson, M. Di Venta, S.T. Pantelides, R.D. Schmipf, and K.F.Galloway. Ab initio calculation of H+ energetics in SiO2: implications for transport // *IEEE Trans. Nuclear. Science,* NS-**46** (6), pp.1568-1573 (1999).
[14] P.E. Bunson, M. Di Ventra, S.T. Pantelides, D.M. Fleetwood, R.D. Schrimpf. Hydrogen-related defects in irradiated SiO_2 // *IEEE Trans. Nuclear. Science,* NS-**47** (6), pp. 2289-2296 (2000).
[15] K. Vanheusden, and A. Stesmans. Characterization and depth profiling of E′ defects in buried SiO_2 // *J. Appl. Phys.*, 74, pp. 275-284 (1993).
[16] D. Ballutaud, A. Boutry-Forveille, A.N. Nazarov, and T.M. Nazarova. Trapping and thermal stability of hydrogen in buried silicon dioxide // *in Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrids"*, pp.296-297, Alushta, Crimea (2001).

Т.М. Назарова[1], В.С. Лисенко[2], О.М. Назаров[2], В.М. Томашик[2], Д. Фландре[3]

Водень як джерело високотемпературної нестабільності заряду в структурах кремній-на-ізоляторі та польових транзисторах

[1]*Національний технічний університет "КПІ", пр. Перемоги, 37, Київ, 03056 Україна*
[2]*Інститут фізики напівпровідників НАН України, пр. Науки, 45, Київ, 03028, Україна*
[3]*Microelectonics Lab. (DICE), Universite Catholique de Louvaine, Place du Levant, 3, Louvain-la-Neuve, 1348, Belgium*

Досліджено явище високотемпературної нестабільності заряду в приповерхневому оксиді *n*-МОН структури з повністю виснаженою інверсною модою в кремній-на-ізоляторі та високотемпературну динаміку носіїв струму в конденсаторах, виготовлених з використанням кремнію, імплантованого киснем, та кремнію в присутності SiO_2. Показано, що природа процесу високотемпературної нестабільності заряду зумовлена генерацією протонів в порушеній зоні поблизу границі "приповерхневий оксид–кремніева підкладка" при температурах вище 200°С. Визначено значення енергії активації процесу генерації протонів (1,2 еВ для SIMOX та від 0,9 до 1,5 еВ для UNIBOND матеріалів) і розраховано коефіцієнт дифузії протонів в при поверхневому оксиді ($D = 4 \cdot 10^{-4} \exp(-0?55/kT)$, cm^2/s).

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т.12, №2 (2011) С. 526-527

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V.12, №2 (2011) P. 526-527
ISSN 1729-4428

Миколайчуку Олексію Гордійовичу

заслуженому професору Львівського національного університету імені Івана Франка, «соросівському професору», кандидату фізико-математичних наук, члену редколегії "Журналу фізичних досліджень", постійному члену організаційного комітету Міжнародних конференцій з фізики і технології тонких плівок та наносистем

80

Вельмишановний Олексію Гордійовичу!

Від усієї душі бажаємо Вам міцного здоров'я на багато років життя, успіхів, родинного щастя й добробуту, прихильності фортуни та здійснення всіх Ваших задумів. Тож нехай кожний Ваш день наповнюється найважливішими словами, які зігріватимуть душу, принесуть тепло.

З роси та з води Вам!

Редакційна колегія.

Миколайчук Олексій Гордійович

Народився 15 квітня 1931 р. в с. Синиці Христинівського району Черкаської області. Батько, Миколайчук Гордій Кузьмович (1909-1965 рр.); та мати, Миколайчук (Палій) Анастасія Анастасівна (1911-1991 рр.), – селяни.

Семирічну освіту отримав (1938-1948 рр.) у місцевій Сидницькій неповносередній школі. Під час окупації (1941-1944 рр.) навчання не було. У 1948-1951 рр. навчався в Уманському фельдшерсько-акушерському технікумі і отримав спеціальність – фельдшер. У 1951-1953 рр. працював завідувачем фельдшерсько-акушерським пунктом у с. Михайлівна Теломановського району Донецької області. У 1953-1958 рр. навчався на фізичному факультеті Львівського державного університету імені Івана Франка і набув спеціальність – фізик, викладач фізики. У 1958-1959 рр. працює лаборантом кафедри експериментальної фізики, 1959-1963 рр. – старшим інженером проблемної лабораторії росту і дослідження фізичних властивостей кристалів, у 1963-1966 рр. – асистентом, 1966-1986 рр. – доцентом кафедри рентгенометалофізики Львівського державного університету імені Івана Франка. 1965 року захистив кандидатську дисертацію, у 1967 року присвоєно наукове звання доцента. У 1966-1988 рр. працює доцентом, у 1973-1978 рр. – заступником декана фізичного факультету, а з 1988 р. до 1996 р. – завідувачем кафедри рентгенометалофізики, з 1996 р. працює професором кафедри рентгенометалофізики, яка у 1999 р. перейменована на кафедру фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка.

Проф. Миколайчук О.Г. нагороджений грантом Дж.Сороса (1997 р.), присвоєно звання «соросівський професор» (1997 р.), заслужений проф. Львівського національного університету імені Івана Франка (2003 р.), член редколегії "Журналу фізичних досліджень". Нагороджений відзнакою "Відмінник вищої освіти СРСР" (1990 р.).

Миколайчук О.Г. є визнаним ученим у галузі розробки технології одержання тонких плівок напівпровідникових сполук і металічних сплавів, дослідження ближнього порядку в аморфних матеріалах, кінетики фазових переходів у конденсатах та їхніх фізичних властивостей.

Під керівництвом проф. Миколайчука О.Г. успішно захистили кандидатську дисертацію 25 науковців, плідно працює над підготовкою магістрів і спеціалістів. Наукова школа широко відома своїми напрацюваннями в Україні та за кордоном. Миколайчук О.Г. – співавтор понад 500 наукових праць – монографій, статей, авторських свідоцтв на винаходи та патентів України. Постійно керує низкою наукових проектів.

Проф. Миколайчик О.Г. є досвідченим, висококваліфікованим викладачем, який передає свої знання молодому поколінню при підготовці спеціалістів вищої кваліфікації для освіти і народного господарства. Підготовлені й видані ним понад 15 навчальних посібників і підручників знайшли широке використання при читанні спецкурсів з фізичної кристалографії, рентгеноструктурного аналізу, фізики тонких плівок та мікроскопічних методів тестування.

Один зі співкерівників кандидатської дисертації проф. Фреїка Д.М., а також ряду вже його учнів зі школи напівпровідникового матеріалознавства Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника: проф. Галущака М.О., доц. Бродин І.І., доц. Межиловської Л.Й., доц. Перкатюка І.Й., доц. Шперуна В.М. Міцна дружба між двома науковими школами м. Львів (проф. О.Г. Миколайчук) і м. Івано-Франківськ (проф. Д.М. Фреїк) триває і зараз.

Довгих Вам років життя, вельмишановний Олексію Гордійовичу! Щиро вдячні за дружбу

Друзі, колеги.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т.12, №2 (2011) С. 528-529

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V.12, №2 (2011) P. 528-529
ISSN 1729-4428

Буджаку Ярославу Степановичу

професору Національного університету "Львівська політехніка",
доктору фізико-математичних наук,
професору кафедри напівпровідникової електроніки,
постійному члену організаційного комітету
Міжнародних конференцій з фізики і технології тонких плівок та наносистем

80

Вельмишановний Ярославе Степановичу!

Прийміть сердечні вітання з нагоди Дня народження! Бажаємо Вам міцного здоров'я, особистого щастя, яскравих успіхів та здійснення найзаповітніших мрій. Нехай кожен день буде осяяний високим злетом душі, а добре самопочуття і гарний настрій стануть запорукою Вашого добробуту. Миру, злагоди, шани, любові та достатку у вашому домі!

Редакційна колегія.

Буджак Ярослав Степанович

Народився 26 травня 1931 року у селі Поточище Городенківського району Івано-франківської області. У 1951-1956 роках він навчається на фізико-математичному факультеті Чернівецького університету, після закінчення якого лишається асистентом на кафедрі напівпровідникової електроніки, а далі стає її аспірантом. Його науковими вчителями були такі видатні вчені в галузі фізики твердого тіла, як професори Самойлович А.Г.. та Товстюк К.Д. І не без підказки останнього молодий вчений вибрав собі тематику, пов'язану з дослідженнями явищ переносу у напівпровідниках, тематику якій він залишився вірним на усьому своєму творчому шляху. Після закінчення аспірантури він працює у першій у створеній Проблемній лабораторії з фізики напівпровідників при Чернівецькому університеті.

У 1970 році Буджак Я.С. почав працювати у Львівському політехнічному інституті на посаді доцента кафедри фізики. Працюючи на цій кафедрі він повністю перебудував і модернізував учбову електричну лабораторію, яка успішно працює до цього часу. У 1976 році Ярослав Степанович перейшов на посаду завідуючого кафедри напівпровідникової електроніки.

У 1985 році Буджак Я.С. захистив докторську дисертацію на тему "Дослідження явищ переносу в напівпровідниках із складним зонним спектром", а у 1986 році був затверджений у вченому званні професора.

На посаді завідуючого кафедрою напівпровідникової електроніки Національного університету "Львівська політехніка" Буджак Я.С. відпрацював з перервами до 1997 року три каденції. За цей час кафедра стала одною із ведучих інженерних кафедр і дістала статус базової-опорної, серед кафедр такого профілю.

За вагомий особистий внесок у розвиток національної освіти та високу педагогічну майстерність Я.С. Буджак відмічений багатьма нагородами. Серед них можна виділити Почесні грамоти Міністерства освіти і науки України (1981, 1991, 2005 р.), Знак " Відмінник освіти" (1994 р.), Грамота Академії педагогічних наук (2005 р.), Знак " Петро Могила ", (2006 р.)

Плідність навчально-методичної роботи найкраще засвідчують численні навчальні посібники.

За час роботи у Львівській політехніці підготував 12 кандидатів наук та одного доктора наук.

Основною сферою наукових інтересів Буджака Я.С. є вивчення теплових та кінетичних властивостей кристалів твердотілої електроніки. По цій тематиці він опублікував більш як 200 наукових праць. Йому вдалося зробити вагомий внесок в статистичну теорію кінетичних властивостей кристалів, у тому числі і теорію термоелектричних явищ. Він є автором нової статистичної теорії теплових та кінетичних властивостей кристалів, яка є альтернативною до класичної кінетичної теорії, що ґрунтується на кінетичному рівнянні Больцмана. Про науковий авторитет Буджака Я.С. свідчать диплом дійсного члена Міжнародної термоелектричної Академії та диплом і медаль почесного академіка постійно діючої "Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наноструктур". З 1969 року по 1986 рік був заступником редактора республіканської міжвідомчого науково-технічного збірника "Фізична електроніка", який багато зробив для популяризації робіт фізиків Західної України.

Своє 80-річчя ювіляр зустрів сповнений творчої наснаги, інтенсивно працюючи з творчою молоддю та готуючи нові наукові публікації.

Бажаємо Вам, Ярославе Степановичу, міцного здоров'я та всіляких гараздів!

Друзі, колеги.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т.12, №2 (2011) С. 530-532

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V.12, №2 (2011) P. 530-532
ISSN 1729-4428

Стасюку Зеновію Васильовичу

заслуженому професору Львівського національного університету імені Івана Франка, завідувачу кафедри фізичної та біомедичної електроніки, доктору фізико-математичних наук, професору, члену редакційної колегії журналу «Фізика і хімія твердого тіла», постійному члену організаційного комітету Міжнародних конференцій з фізики і технології тонких плівок та наносистем

70

Вельмишановний Зеновію Васильовичу!

Бажаємо миру і світлої долі, запалу, енергії, сили доволі, творчого вогнику, віри й наснаги, щедрості серця, людської поваги.
На довгих стежках Вашої ниви будьте завжди Ви здорові й щасливі!

Редакційна колегія.

Стасюк Зеновій Васильович

Народився 15 квітня 1941 року в селі Красне Рожнятівського району Івано-Франківської області в сім'ї вчителів сільської школи. У 1945 році разом з батьками переїхав у м. Калуш. З 1947 року по 1957 рік навчався в середній школі №1 м. Калуша. У 1957 році із золотою медаллю закінчив школу і без вступних екзаменів поступив на навчання на фізичний факультет Львівського державного університету імені Івана Франка. У 1962 році з відзнакою закінчив фізичний факультет і був залишений на роботу в університеті.

З вересня 1962 року працював асистентом кафедри загальної фізики, в 1970 році був переведений на посаду старшого викладача. Без відриву від викладацької роботи Стасюк З.В. на засіданні спеціалізованої вченої ради при Львівському університеті захистив у 1970 році кандидатську дисертацію «Электронные явления в тонких пленках молибдена и титана» (спеціальність – фізика твердого тіла), а в 1971 році був обраний за конкурсом на посаду доцента кафедри загальної фізики Львівського університету. У 1994 році на засіданні Спеціалізованої вченої ради Інституту фізики НАН України захистив докторську дисертацію «Електронні явища в d-перехідних металах» (спеціальність 01.04.04. – фізична електроніка). З 1995 року працював професором кафедри загальної фізики, а з 1996 року – завідувачем цієї ж кафедри. Вчені звання доцент та професор по кафедрі загальної фізики йому присвоєно відповідно у 1973 та 1996 роках.

З 2003 року після поділу фізичного факультету на два факультети – фізичний та електроніки – очолює новостворену кафедру фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки. У 2009 році він став заслуженим професором Львівського національного університету імені Івана Франка.

Сфера наукові інтересів Стасюка З.В. – фізична електроніка, фізика тонких плівок, технологія електровакуумних приладів. У даній галузі ним опубліковано більше ніж 165 накових статей, ним зроблено 150 доповідей на міжнародних наукових конференціях.

Свою першу опубліковану в науковому журналі роботу «Резонансна перезарядка позитивних іонів ртуті» він виконав під керівництвом Романа Кушніра студентом 4 курсу у 1961 році. Пізніше було виконання дипломної роботи в Інституті фізики АН УРСР (м. Київ) під керівництвом Юрія Тушинського. Після повернення до Львова З. Стасюк зумів впровадити надвисоковакуумні технології у наукову та навчальну роботу на кафедрі загальної фізики. У середині 60-х років Кушнір Р. і Стасюк З. на базі серійної омега тронної мас-спектрометричної лампи РМЩ-4С створили унікальну систему для кількісного аналізу складу газів у діапазоні масових чисел 2-84 у вакуумних системах. Даний пристрій було успішно використано для виконання значної кількості госпдоговірних робіт на замовлення підприємств електронної промисловості СРСР, а також у фундаментальних дослідженнях.

Зокрема разом з М. Цалем Стасюк З. експериментально виявив виділення атомів натрію при радіолізі NaCl. Омега тронний мас-спектрометр вперше було використано для аналізу складу рідинних та газових включеньу природних кристалах кварцу (геохімія). Результати комплексу робіт з вивчення газовиділення термопластичних матеріалів були використані для створення першох в СРСР електронно-променевої трубки для запису інформації. Під керівництвом З.Стасюка було виконано низку госпдоговірних робіт, спрямованих на покращення якості, надійності та довговічності електронно-променевих приладів спеціального призначення та з пошуку нових емісійно ефективних матеріалів для катодів.

Основним напрямком наукових пошуків Стасюка З.В. було вивчення фізичних явищ у металевих плівках манометрової товщини. Узагальнення результатів його досліджень у цій галузі було здійснено в його кандидатські й та докторській дисертаціях.

У роботах цього періоду (1968-1994 роки) разом з учнями ним було вивчено експериментально електронні явища перенесення заряду в плівках ряду перехідних металів та вплив адсорбції сторонніх матеріалів на кінетичні коефіцієнти та роботу виходу плівок. Результати цих досліджень дозволили сформулювати узагальнений підхід до пояснення геометричних розмірних явищ в кінетичних коефіцієнтах – теорію явищ перенесення в полікристалічних металевих шарах неоднорідної товщини.

Подальший науковий пошук у даній галузі було здійснено в роботах останніх 15 років, які були, в основному, присвячені проблемам формування ультратонких (товщиною у декілька нанометрів) електрично суцільних металевих плівок, вивченню їх електронної структури та явищ квазікласичного і квантового перенесення заряду в цих шарах. Багато часу та зусиль Стасюк З.В. присвятив плеканню молодого покоління науковців. Під його керівництвом було виконано та захищено 10 кандидатських та одна докторська дисертації.

Одним з аспектів діяльності вченого є активна участь у громадській роботі, навчальна та науково-організаційна робота. Він є одним із співавторів державного стандарту підготовки фахівців за напрямком «фізика». Стасюк З.В. є членом спеціалізованих докторських вчених рад при Львівському, Сумському та Прикарпатському університетах. Він є членом експертної ради ДАК України з енергетики та електроніки.

Успіхів Вам, шановний Зеновію Васильовичу, на життєвій ниві!

Друзі, колеги.

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т.12, №2 (2011) С. 533-534

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V.12, №2 (2011) P. 533-534
ISSN 1729-4428

Салію
Ярославу Петровичу

докторанту кафедри фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, кандидату фізико-математичних наук, доценту, постійному учаснику Міжнародних конференцій з фізики і технології тонких плівок та наносистем

50

Вельмишановний Ярославе Петровичу!

Щиро вітаємо Вас з Днем народження! Бажаємо Вам щастя, подальших успіхів у наукових починаннях, щоденних справах, сміливих планах та сподіваннях. Хай доля збагачує Вас життєвою мудрістю, енергією, натхненням та радістю сьогодення.

Редакційна колегія.

Салій Ярослав Петрович

Народився 8 квітня 1961 р. в с. Липівка Івано-Франківського району Івано-Франківської області (Україна). Батько, Салій Петро Миколайович (1929-1997 рр.), та мати, Салій (Бабінчук) Ганна Іллівна (1930-1995 рр.), – робітники.

Середню освіту отримав у місцевій школі (1968-1978 рр.). У 1978-1984 рр. навчався на факультеті теоретичної і експериментальної фізики Московського інженерно-фізичного інституту, який закінчив із відзнакою за спеціальністю "Експериментальна ядерна фізика". З 1984 р. до 1987 р. працював інженером-дослідником у Всесоюзному науково-дослідному інституті експериментальної фізики (ВНИИЭФ). У Прикарпатському національному університеті працює з 1987 р. до цього часу. З 1991 р. до 1994 р. під науковим керівництвом проф. Фреїка Д.М. навчався в аспірантурі університету за спеціальністю "Фізика напівпровідників і діелектриків", до закінчення аспірантури за цією ж спеціальністю захистив кандидатську дисертацію. З 1995 р. доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла.

Автор понад 90 наукових статей з фізики процесів утворення дефектів і їх впливу на структурні і електрофізичні властивості напівпровідників. Науковий співкерівник 4 захищених кандидатських дисертаційних робіт та керівник 2 аспірантів. Ярослав Салій зараз успішно веде наукову роботу, працює над завершенням докторської дисертації з актуальних питань напівпровідникового матеріалознавства.

Успіхів Вам, Вельмишановний Ярославе Петровичу, у подоланні нових наукових бар'єрів!

Друзі, колеги.

УКРАЇНСЬКІ ФІЗИКИ ШУКАЮТЬ ВІДПОВІДІ НА ВИКЛИКИ СЬОГОДЕННЯ (до ювілейної конфернції Українського фізичного товариства – 2011)

Українське фізичне товариство стало однією з перших громадських наукових асоціацій, що виникла на хвилі демократичних змін початку 1990-х років не за вказівкою "згори", а з ініціативи "знизу". 18 лютого 2011 року в головній аудиторії фізичного факультету Київського національного університету ім. Т.Г. Шевченка відбулася ювілейна конференція "УФТ – 2011", присвячена 20-річчю Українського фізичного товариства, 40-річчю Європейського фізичного товариства та 100-річчю відкриття явища надпровідності.

У конференції взяли участь понад 100 фізиків-викладачів, студентів та науковців з різних міст України. Почесним гостем та активним учасником був один з видатних фізиків XX століття академік В.Г.Бар'яхтар, перший президент УФТ на початку 90-х, віце-президент НАН України, академік В.Г. Наумовець, проректор Київського національного університету ім. Т. Шевченка В.І. Григорук, декани фізичного та радіофізичного факультетів цього ж університету та інші гості. Прибув на конференцію і президент Європейського фізичного товариства проф. М. Колвас (Польща), що надало зібранню українських фізиків міжнародного характеру (рис. 1). Перед відкриттям конференції президента ЄФТ було прийнято у президії НАН України, де відбулася важлива розмова про розвиток контактів з головним ученим секретарем та академіком-секретарем відділення фізики та астрономії, академіками А.Г. Загороднім та В.М. Локтевим.

У вступному слові нинішній президент УФТ В.Г. Литовченко наголосив, що упродовж двох минулих десятиліть УФТ проведено важливу роботу задля виконання своїх статутних завдань – поширення фізичних знань та розвитку фізичних досліджень в Україні. З ініціативи та за участі УФТ було проведено низку авторитетних міжнародних та вітчизняних наукових форумів, зокрема й представницький з'їзд "Фізика в Україні", який став унікальним майданчиком для спілкування представників різних галузей фізичної науки.

Діяльність УФТ зі зміцнення міжнародного авторитету української фізики мала наслідком визнання Європейським фізичним товариством (ЄФТ) провідних національних наукових видань фізичного профілю: "Українського фізичного журналу", "Journal of Condensed Matter Physics" та "Журналу фізичних досліджень". Проведення з ініціативи УФТ у Києві засідання правління ЄФТ дало змогу провідним фізикам континенту на власні очі побачити роботу провідних українських наукових установ та ВНЗ фізичного профілю, переконатися, що фізична наука в Україні має великі традиції і значний потенціал розвитку.

Важливим напрямком діяльності УФТ стала боротьба за покращення рівня фізичної освіти. Саме після звернення товариства (Меморандум про стан природничої освіти в Україні, а також публікацій УФТ у центральній пресі) попередній міністр освіти і науки І.О. Вакарчук провів всеукраїнську нараду з проблем викладання фізики, й кількість годин для вивчення фізики у старших класах було збільшено. На жаль, після зміни керівництва міністерства ці позитивні кроки були значно знівельовані.

Учасники засідання – перший президент УФТ В.Г. Бар'яхтар, перший голова координаційної ради О.В. Слободянюк, президент УФТ наприкінці 90-х років С.М. Рябченко – згадали й про важливі сторінки історії товариства. У перші роки своєї діяльності УФТ, встановивши робочі контакти з Американським фізичним товариством, зуміло залучити значні кошти для грантів, для придбання наукової літератури, оргтехніки тощо. Така діяльність допомогла українській науці пережити скрутні кризові 90-ті ро-

Рис. 1. Президія ювілейної конференції: академік Л.А. Булавін, академік В.Г. Бар'яхтар, член-кореспондент В.Г. Литовченко, професор М. Колваш, академік Я.С. Яцків, академік А.Г. Наумовець, член-кореспондент С.М. Рябченко, професор В.В. Ільченко

Рис. 2. Члени Української молодіжної групи програми Young Minds УФТ. Зліва направо: В. Сонцев, Ю. Насека, М. Колваш, А. Лученко, В. Насека

роки концентрує свою діяльність на підтримці та популяризації відтворювальної енергетики, фізики високоенергетичної плазми, лазерної фізики, Болонської системи освіти, на підтримці коротких повідомлень в експрес-виданні "Ewrophys News" по найбільш яскравим статтям, опублікованим, зокрема, і в українських журналах, визнаних ЄФТ, а також ініціює нові форми підтримки молодих талантів у межах проекту Young Minds та інше (рис. 2).

Наукову частину склали доповіді з актуальних проблем сучасної фізики.

Академік В.Г. Бар'яхтар, академік М.Ф. Шульга та А.Г. Шепелев торкнулися різних аспектів визначного наукового ювілею: 100-річчя з відкриття надпровідності та 75-річчя відкриття в Українському фізико-технічному інституті (м. Харків) надпровідності 2-го роду. М.Ф. Шульга нагадав про маловідомі сторінки того часу, коли Харків на межі 20–30-х рр. XX ст. був не лише столицею України, але й однією з фізичних столиць Європи, куди приїздили не лише робити доповіді, але й працювати провідні фізики континенту (членами вченої ради УФТІ були П. Ернфест та П. Дірак, з обома вели серйозні переговори щодо завідування теоревідділом УФТІ, який врешті-решт очолив Л.Д. Ландау). Син Г.Д. Шепелева, асистента першовідкривача надпровідності-2 Л.В. Шубнікова (що загинув у горнилі сталінських репресій), співробітник ННЦ "ХФТІ" А.Г. Шепелев дав розгорнуту наукову панораму 30-х років, що супроводжувала перші роботи з надпровідності 2-го року. У доповіді А.Г. Шепелева було подано унікальні архівні документи – зокрема копію особистого рішення наркому внутрішніх справ СРСР Єжова та прокурора СРСР Вишинського від 25 липня 1937 року про розстріл основоположника кріогенної фізики в Україні, фізика світової слави Л.В. Шубнікова, довідку про реабілітацію ученого від 1957 року, посвідчення про присудження 1938 року Г.Д. Шепелеву ступеня кандидата фізико-математичних наук за роботу "Магнітні властивості надпровідних сплавів" (на жаль, талановитий учений молодим поліг 1942 року на фронті). А.Г. Шепелев також торкнувся сучасних аспектів фізики надпровідності 2-го роду, зокрема, у зв'язку з необхідністю створення великих магнітних полів у сучасних прискорювачах елементарних частинок надвисоких енергій.

М.В. Стріха зробив доповідь на тему "Фізика графену: стан і перспективи". Хоча графен було отримано тільки 2004 року, вже говорять про появу нової "фізики графену" – інтердисплінарної науки, яка лежить на стику фізики твердого тіла, фізики високих енергій, фізичної хімії та інженерії. Фізиці графену вже присвячено тисячі статей, а кількість посилань на піонерську роботу А. Гейма і К. Новосьолова, де повідомлялось про одержання графену та перші вимірювання на новому матеріалі, на кінець листопада 2010 року перевищило 3300. Присудження Нобелевської премії з фізики 2010 року авторам цієї роботи дало фізиці графену новий поштовх.

Важливо відзначити, що у творенні підвалин фізики графену помітний внесок зробили українські теоретики В.П. Гусинін та С.Г. Шарапов (Інстнут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України). Вони теоретично передбачили такі неординарні властивості графену, як незвичайний цілочисельний квантовий ефект Холла (КЕХ), зсув фази квантових магнітних осциляцій (зокрема осциляцій Шубнікова–де Гааза) і концентраційна залежність циклотронної маси.

Іншою сферою, де внесок українських науковців був і є помітний, стала фізика нерівноважних електронів і дірок. Натхненником і центральною постаттю цих робіт став Ф.Т. Васько (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України). Він разом зі співробітниками провів низку квазікласичних розрахунків явищ переносу для власного та легованого графену, які зумовлені розігрівом носіїв постійним електричним полем, а також фотозбудженням електрон-діркової плазми. Отримані результати можуть мати важливе прикладне значення в оптоелектроніці.

Нарешті, доповідач зупинився на експериментальних і теоретичних роботах, які з кінця 80-х років проводили під керівництвом В.Г. Литовченка (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України). На основі цих робіт нині запропонований новий напрямок – формування (інженерія) вуглецевих графеноподібних напівпровідників зі змінною шириною забороненої зони. В його основі – фундаментальний механізм змін зонних параметрів напівпровідникових речовин вуглецевого складу (комбінована гібридизація sp^2–sp^3, притаманна тільки для вуглецю).

Президент УФТ В.Г. Литовченко зробив доповідь "Сонячна енергетика – досягнення і перспективи". Давши широкий огляд стану проблеми у світі, доповідач зупинився на розробках українських учених. До них належать сонячні елементи із комбінованими бар'єрами, системи з фасеточними концентраціями сонячної енергії, розробки фоточутливих композитів з квантованим енергетичним спектром (нанопористий Si з прозорим ITO шаром та бар'єром Шотткі, системи з комбінованим (насивуючим та просвітлюючим) покриттям). Сьогодні роботи в галузі фотовольтаїки важливі як ніколи – адже глобальне потепління ставить перед людством нагальне завдання переходу до енергетики на основі нових, відновлюваних джерел, що не приводить до хімічного й теплового забруднення довкілля.

Були також заслухані доповіді історичного та організаційного характеру.

За результатами дискусії було ухвалено Резолюцію, де відзначено основі досягнення УФТ упродовж його 20-літньої історії. Водночас у Резолюції висловлено тривогу сучасним станом вивчення фізики у середніх школах та ВНЗ, загальним станом освіти і науки в державі. Резолюція містить заклик до органів державної влади зробити освіту й науку своїми реальними, а не декларативними пріоритетами, адже від цього залежить майбутнє України. Резолюцію направлено керівникам МОН та НАН України, а також регіональним осередкам УФТ.

Президент УФТ,
член-кореспондент
НАН України *В.Г. Литовченко*

Член Бюро
координаційної ради УФТ,
доктор фіз.-мат. наук *М.В. Стріха*

УКРАЇНСЬКІ ФІЗИКИ ШУКАЮТЬ ВІДПОВІДІ НА ВИКЛИКИ СЬОГОДЕННЯ

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2011. Т. 56, №4

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т.12, №2 (2011) С. 538-540

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V.12, №2 (2011) P. 538-540
ISSN 1729-4428

УХВАЛА

XIII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (МКФТТПН-XIII), м. Івано-Франківськ, 16-21 травня 2011 року

16-21 травня 2011 року на базі Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України проведено чергову **XIII Міжнародну конференцію з фізики і технології тонких плівок та наносистем**.

Для участі у конференції було заявлено і подано 528 доповідей від науковців 128 організацій з 13 країн. У роботі конференції взяли участь понад 200 науковців, серед яких близько 50 докторів наук (в тому числі академіки та чл.-кор. НАН України, Академії наук вищої школи України, зарубіжних АН), 76 кандидатів наук, значна кількість аспірантів і студентів. Зарубіжні вчені представляли Австрію, Азербайджан, Білорусь, Ізраїль, Молдову, Німеччину, Польщу, Росію, США, Туреччину, Угорщину та Чехію. У роботі конференції взяли участь науковці 8 інститутів НАН України та 29 університетів України. До початку роботи було видано програму, матеріали конференції у 2-х томах, які були надані всім учасникам та надіслані Міністерству освіти і науки, молоді та спорту України, Державному агентству з питань науки, інформації та інформатизації України, Президії НАН України, іншим відомствам.

Президія під час відкриття конференції.

Конференція стала об'єднуючим фактором у рамках наукового форуму вчених різних наукових шкіл України та зарубіжжя, що займаються технологією тонких плівок, нанотехнологіями, наноматеріалами і квантово-розмірними структурами, фізико-хімічними властивостями плівок та наноструктур, а також прикладними аспектами даних проблем – тонкоплівковими елементами електронних пристроїв, зокрема пристроями наноелектроніки та нанофотоніки. На конференції були розглянуті як теоретичні проблеми процесів росту нуль-, одно- та двовимірних квантових систем, фізичного та математичного моделювання нанорозмірних об'єктів (аналітичне та комп'ютерне моделювання), технології та фізичного експерименту нанооб'єктів, так і технологічні та прикладні проблеми і досягнення.

Під час роботи конференції заслухано понад 100 доповідей на пленарних і секційних засіданнях за такими тематиками:

– технологія тонких плівок (метали, напівпровідники, діелектрики, провідні полімери) і методи їх дослідження;
– нанотехнології, наноматеріали і квантово-розмірні структури;
– фізико-хімічні властивості плівок та наноструктур;
– тонкоплівкові елементи електронних пристроїв, наноелектроніка.

У роботі конференції були представлені пленарні, секційні та стендові доповіді, а також заслухані результати науково-технічних досліджень у рамках державних науково-технічних програм МОН України, Держінформнауки та грантових проектів Державного фонду фундаментальних досліджень України.

Результати проведеної конференції підтвердили актуальність вибору головного напрямку конференції. Наочно продемонстровано прагнення фізиків, хіміків, математиків, технологів, розробників та дослідників сучасних приладових структур і приладів нано-, мікро- та оптоелектроніки та сенсорики об'єднати свої зусилля в розв'язанні сучасних проблем створення нових та модернізації існуючих технологій, матеріалів і приладів. На конференції розглянуто доповіді провідних вчених України та інших країн світу з проблем росту тонких епітаксійних плівок і квантово-розмірних структур, розробки, моделювання та аналізу селективних приладів сучасної мікро- та оптоелектроніки, морфологічних, експериментальних та теоретичних досліджень кристалографічних, люмінесцентних, рентгено-структурних властивостей квантово-розмірних структур, впровадження цих розробок у сучасні технічні та побутові прилади тощо.

I. Конференція відзначає:

1.1. Широкий діапазон розглянутих важливих наукових проблем з фізики і технології тонких плівок та квантово-розмірних структур; аналіз актуальних проблем сучасної наноелектроніки і нанофотоніки; фізико-хімічні аспекти отримання і дослідження тонких плівок; фізичні аспекти матеріалознавства та приладобудування, важливих для розвитку високих технологій в Україні.

1.2. Високий науковий і науково-організаційний рівень конференції, вдалий відбір доповідей, що був досягнутий завдяки роботі Оргкомітету.

1.3. Значний відсоток серед учасників конференції молодих вчених (близько 35 %), що свідчить про зростання інтересу молоді до природничих наук і наукових досліджень.

1.4. Високий науковий рівень доповідей, що були представлені на конференції: М.В. Стріхи, І.Ф. Миронюка, Д.М. Фреїка, В.Г. Литовченка, О.В. Стронського, В.І. Бойчука, О.В. Коваленка, О.О. Кікінеші, Д.В. Корбутяка, М.Л. Дмитрука, О.С. Литвин, Г.Е. Малашкевича, І.М. Фодчука, Л.О. Матвеєвої, Ю.О. Сеті, Т. Шварцла, Я.С. Буджака, І. Проценка, О. Уськова та ін.

1.5. Склалися і отримують подальший розвиток творчі наукові колективи фізиків, хіміків, технологів та розробників приладових структур з різних організацій України та зарубіжних країн, про що свідчить велика кількість спільних доповідей і наукових публікацій.

II. Конференція рекомендує до подальших розробок та досліджень сучасні напрямки та проблеми фізики і технології тонких плівок та квантово-розмірних структур:

2.1. Теоретичні дослідження просторово комбінованих наносистем відкритого, частково відкритого та закритого типів (квантових точок, дротів та плівок) з метою вивчення фізичних явищ у таких системах.

2.2. Розробка наукових основ прогнозування нових електронних явищ у структурах пониженої розмірності, включаючи тонкі плівки.

2.3. Вивчення процесів самоорганізації та керованої самоорганізації для формування наноструктурованих систем різного призначення.

2.4. Дослідження ролі розмірних факторів і впливу матриці на процеси формування та фізичні властивості наноструктур.

2.5. Теоретичні та експериментальні дослідження плівок фулеренів і нанотрубок та їх практичне використання у сенсориці, сонячних елементах і медицині.

2.6. Розвиток нової галузі тонкоплівкової фотоніки – наноплазмоніки з метою створення нових оптичних приладів.

2.7. Виготовлення структур із нановключеннями в пористі матеріали як ефективні адсорбенти радіоактивних та екологічно шкідливих речовин.

2.8. Розвиток економічних та ефективних відтворюваних технологій виготовлення напівпровідникових наноструктур.

2.9. Розробка технології наноструктурування фоточутливих композитів «напівпровідник-діелектрик» для створення сонячних фотоперетворювачів нового покоління.

2.10. Розвиток фізичних основ пристроїв нанофотоніки та наноелектроніки підвищеної швидкодії та їх практичної реалізації.

III. Конференція пропонує:

3.1. Звернутися з пропозицією до Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України про запровадження нових курсів для магістрів природничих спеціальностей: фізика та технологія нанорозмірних систем; квантово-розмірні гетероструктури і прилади нового покоління; фізико-хімічні аспекти розробки тонких плівок; оптика дисипативних та неоднорідних плівок; фізичні процеси в квантово-обмежених системах; лазерні та оптоелектронні технології; хімія наноматеріалів та наноструктур.

Учасники XIII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем.

3.2. Передбачити у програмі МКФТТПН-XIV додаткову секцію щодо розробки інноваційних методик із викладання нових навчальних дисциплін.

3.3. Продовжити підтримку науково-навчальних центрів Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України та Державним фондом

фундаментальних досліджень України. Ввести в практику діяльності ННЦ курси лекцій провідних вчених для студентів та аспірантів вищих начальних закладів.

3.4. Конференція підтримує практику висунення кращих науково-технічних робіт на здобуття Державних премій України у галузі науки і техніки, зокрема, роботу авторського колективу Лепіх І.Я., Гордієнко Ю.О., Дзядевич С.В., Дружинін А.О., Євтух А.А., Ленков С.В., Мельник В.Г., Проценко В.О., Романов В.О. «Мікроелектронні датчики нового покоління для інтелектуальних систем».

3.5. Підтримати ініціативу Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника по відновленню обсерваторії на горі Піп Іван та створення на її базі нового науково-навчального центру для розвитку міждисциплінарних досліджень.

3.6. Звернутися до Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України стосовно фінансової підтримки журналу «Фізика і хімія твердого тіла» для видання його англомовного варіанту.

IV. Конференція констатує:

4.1. Для заохочення залучення в науку позабюджетних коштів доцільно створення дієвих стимулів для інноваційної діяльності.

4.2. Для активізації наукової діяльності необхідно:

— скасування/спрощення тендерних процедур для конкурсних науково-технічних проектів і закупівлі наукового обладнання, насамперед унікального;

— подальша інтеграція України до міжнародних наукових програм, набуття нею статусу асоційованого члена Рамкових Програм ЄС.

V. Конференція вважає за доцільне:

5.1. Рекомендувати наступну чергову МКФТТПН-XIV провести у 2013 р. на базі Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

5.2. З метою підвищення рівня освіти у галузі фізико-математичних та природничих дисциплін підтримати ініціативу Верховинської ЗОШ І-ІІІ ст. № 1 про створення гімназійних класів природничого, екологічного, математичного спрямування.

5.3. Ширше популяризувати здобутки вітчизняної науки із відзначенням необхідності їх подальшого практичного впровадження.

5.4. Рішення конференції направити у відповідні установи та організації для ознайомлення та врахування їх в подальшій діяльності.

5.5. Відзначити грамотами Оргкомітету за кращі доповіді таких молодих вчених: Брус В.В., Гарбачова А.М., Дзундза Б.С., Євтушенко А.І., Лях-Кагуй Н.С., Ляховецький В.Р., Павленко О.Л., Серденко Т.В., Тягульський С.І., Юрчишин І.К.

5.6. Представити конкретні розробки нових високотехнологічних приладів із розробленими бізнес-планами.

VI. Учасники конференції висловлюють вдячність Прикарпатському національному університету імені Василя Стефаника, персонально ректору університету Б.К. Остафійчуку та Голові оргкомітету Д.М. Фреїку, а також Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Державному фонду фундаментальних досліджень України за організаційну та фінансову допомогу в її проведенні, а також Науковій раді НАН України з проблеми «Фізика напівпровідників та напівпровідникові пристрої» та Українському фізичному товариству за їх активну участь в організації та проведенні конференції, Програмному комітету конференції.

VII. Рекомендувати Оргкомітету опублікувати у науковій періодичній пресі (Вісник НАН України, журнал «Наука та наукознавство», газета «Світ») огляд матеріалів конференції та відібрати найбільш знакові доповіді для їх опублікування у наукових журналах, а також у міжнародній науковій та періодичній пресі (Euro Phys. News та ін.).

VIII. Конференція відбулася у рамках фестивалю науки в Україні.

XI. Конференція закликає Верховну Раду України розглянути і прийняти відповідні зміни до Закону «Про науку і науково-технічну діяльність» та ухвалити в другому читанні Закон «Про наукові парки», що зможе суттєво активізувати інноваційну діяльність наших провідних вищих наукових закладів.

Рішення обговорено і схвалено одноголосно 20 травня 2011 року.

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 дискета з текстовим файлом і малюнками. Електронна копія матеріалу може бути надіслана до редакції електронною поштою.

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу; обсяг оглядових статей – до 25 стор.

Електронна копія статті повинна задовольняти наступним вимогам:

1. Електронна копія матеріалу надсилається одночасно з твердою копією тексту та малюнків.
2. Текст статті приймається у форматі MS Word (*.rtf, *.doc)
3. Малюнки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JEPG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.opj). Малюнки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати.

Рукописи надсилаються за адресою:
Редакція журналу
"Фізика і хімія твердого тіла"
Фізико-хімічний інститут
Прикарпатський національний
університет ім. Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна
E-mail: FCSS@pu.if.ua freik@pu.if.ua
Факс: 03422-3-15-74 Тел.:(0342)59-60-82, 50-37-52

Рукописи повинні бути виконані згідно наступних правил:

На першій сторінці слід вказати:

1. Коди PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

Резюме: об'єм – до 200 слів; пишеться українською і англійською мовами. Перед текстом резюме відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

Ключові слова: їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання 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 курсивом*. Видавництво, місто, кількість сторінок (рік видання в дужках). При посиланні на главу книги, вказується назва глави, *назва книги курсивом*, номери сторінок.

Приклад:

[1]. И.М. Цидилковский. *Электроны и дырки в полупроводниках.* Наука, М. 450 с. (1972).

[2]. J.A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in *The Infrared Handbook*, Eds. W.W. Wolfe, G.J. Zissis, pp. 132-176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

Журнали *(Часописи):* Автор(и) (ініціали, потім прізвища). Назва статті // *назва журналу курсивом* (використовуються абревіатури тільки для відомих журналів), **номер тому** (напівжирний шрифт) (номер випуску в дужках), номер сторінок (рік видання в дужках).

Приклад:

[3]. N. Blutzer, A.S. Jensen. Current readout of infrared detectors // *Opt. Eng.*, **26**(3), pp. 241-248 (1987).

До рукопису додаються:

Рекомендація до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.

Експертний висновок: висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн СНД). За відсутністю експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.

Відомості про авторів: прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова та електронна адреси кожного з авторів. Слід вказати адрес для листування.

Передплатний індекс: 22938.

Журнал можна передплатити у будь-якому відділенні зв'язку України, а також можна замовити будь-який номер накладною оплатою у редакції журналу.

Домашня сторінка в мережі Інтернет: **http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss**

Information for authors

The articles are published in this journal over the following fields:

- Crystallochemistry and thermodynamics of Solid State;
- Physics, chemistry and technology of crystals and thin films;
- Physics and chemistry of surface;
- Nanostructures and nanotechnologies;
- The phase diagrams of equilibrium;
- Heterogenous systems and line-to-line interplays;
- Composite and structural materials;
- information and electronic technologies;
- physics and technics of Super High Frequency.

Journal "Physics and Chemistry of Solid State" is include to the list of High Attestation Commission of Ukraine at the physics-mathematics, chemical, and technical branches of science.

Articles would be published in Ukrainian or English and supplemented with a text file and figures on a diskette. An electronic copy may be submitted by E-mail.

All articles do not exceed 8 pages, including figures. The review articles should be no more 25 page, which form to these requests.

The rules for submission of electronic copies are as follows:

1. An electronic copy should be submitted on a diskette or by email simultaneously with sending a hard copy of the manuscript.
2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc).
3. Acceptable graphic formats for figures: TIFF, GIF, BMP, JEPG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.opj). Figures created using software for mathematical and statistical calculations would be converted into one of these formats.

Address of Edition:

*Journal "**Physics and Chemistry of Solid State**"*
Physics-Chemical Institute
at the Vasyl Stefanyk National Precarpathian University,
57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk, 76000,
Ukraine

Email: FCSS@pu.if.ua
freik@pu.if.ua
Fax: +38 (03422) 31574
Tel.: (0342) 59-60-82, 50-37-52

Authours may be receive necessary number of journal at the indicated address.

Articles should be supplemented with:

At the first page must be write:

1. PACS or Universal Decimal Classification code. Several comma separated codes are allowed.
2. Title of the paper and name(s) of the author(s).
3. Name of affiliated institution, full address, telephone and fax numbers, email addresses (if available).

Abstract: up to 200 words in English and Ukrainian. Before the beginning of the abstract text, one should indicate the paper title, surnames and initials of the all authors in the same language.

Key words: their amount must not exceed ten word units. In the specific cases it is acceptable to use two or three word terms. These words must be placed under the abstract and written in the same language.

Text should be printed double spaced on white paper (A4 format; margin: top, bottom, left, and right– 20 mm) with a 12 point font (Times New Roman). Titles of the paper (16 pt) and chapters (11 pt) should be typed with bold capitals. It is impossible to make cuttings at the title. All unit of measure may be write at the System International of Units. Text may be write on one column.

Equations should be entered using MS Equation Editor. Papers with handwritten equations are not accepted. Notations should be defined when first appearing in the text.

Tables should be submitted on separate pages in the format of appropriate table processors (see above). Use of pseudographic characters is not allowed.

Figures: each figure should be printed on a separate page of the manuscript. Measurement units should be indicated after a comma (not in parentheses). On the back side, write with a pencil the paper title, author(s) name(s) and figure number, and mark the top side with an arrow. The axis lines thick may be 0,5 pt on figures, lines thick – 1,0 pt. Figures may be very quality, size of letters – 10 pt at the indicated of beginning sizes of figures.

Captions for figures and tables should be printed doublespaced on the separate page.

Illustrations: start for printing only high-quality. The signatures and figures should be printed. The negative images, and slides do not start.

Photographs should be submitted as original prints.

List of references numbered in order of their appearance in the text.

The format for references is as follows:

Books: Author(s) (initials, then last names). *Book title* (in Italics). Publishers, city, quantity of pages (and year of publishing at the brackets. (If reference is made to a particular chapter, indicate chapter title, book title in italics, and page numbers).

Example:

[1]. I.M. Tsydilkovskiy. *Electorns and halls at the semiconductors.* Nauka, M. 450 p. (1972).

[2]. J.A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in *The Infrared Handbook.* Eds. W.W. Wolfe, G.J. Zissis, pp. 132176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

Journals: Author(s) (initials, then last names). paper title // *Journal name in italics* (use abbreviated names only for wellknown journals), **volume (bold)** (and issue numbers at the brackets), page numbers (year of publishing at the brackets).

Example:

[3]. N. Blutzer and A.S. Jensen. Current readout of infrared detectors // *Opt. Eng.*, **26**(3), pp. 241-248 (1987).

The recommendation for printing of one of the members of Editorial Board or list of possible reviewers with their address.

Experts report: a deduction of a commission of experts about an opportunity of the unclosed publication of the given paper (for authors from post-SU countries). At absence of an experts' report the responsibility carry of the authors.

Information about authors: first and second name of every authors, scientific degree and scientific rank of each of the authors, post address and E-mail. Please, specify the address for correspondence.

Subscription index: 22938

Subscription on the journal is available at any postal-telegraph office in Ukraine or at the Editorial Board of PCSS.

Journal Home page: **http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss**

Замовляйте наш журнал на 2011 рік!

Ф. СП-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

АБОНЕМЕНТ На ____ журнал 22938

„Фізика і хімія твердого тіла" (індекс видання)

(найменування видання) Кількість комплектів

На200 рік по місяцях

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: (поштовий індекс) (адреса)

Кому: (прізвище, ініціали)

ПВ	місце	літер

ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На ____ журнал 22938

„Фізика і хімія твердого тіла" (індекс видання)

(найменування видання)

Вартість передплати ____грн.___коп. Кількість комплектів

переадресування ____грн.___коп.

На200 рік по місяцях

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди:

поштовий індекс _____ місто/село _____
код вулиці область _____
район _____
вулиця _____

буд. корп. кв.

прізвище, ініціали

Перевірте правильність оформлення передплати!

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата.
При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штемпеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюджувачу сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюджувачем.

_____

/підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завірений печаткою)/)

Всеукраїнський науковий журнал
ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Ukrainian Scientific Journal
PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Том 12, № 2
Volume 12, № 2

Відповідальні за випуск:

фізико-математичні науки:
доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**
хімічні науки:
доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**
технічні науки:
доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

Редактор **Соколов О.Л., Юрчишин Л.Д.**
Комп'ютерна верстка **Юрчишин Л.Д., Соколов О.Л.**

Підписано до друку 30.06.2011 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