

Ф — Фізика і
Х — хімія
Т — твердого
Т — тіла

№ 1
2023
Том
Vol. 24



P — Physics and
C — Chemistry of
S — Solid
S — State

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Фізико-хімічний інститут
Навчально-дослідний центр напівпровідникового матеріалознавства

Ministry of Education and Science of Ukraine
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
Research & Education Center of Semiconductor Material Science

ISSN 1729-4428

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

№ 1
2023
Том
Vol. 24

Журнал ФХТТ індексується міжнародними наукометричними базами WoS (починаючи із 2017 р.)
та Scopus (індексація матеріалів із 2018 р.)

Журнал включено у категорію А Реєстру фахових видань України:
Галузь науки: хімічні (02.07.2020), технічні (02.07.2020), фізико-математичні (24.09.2020)
Спеціальності: 102 (02.07.2020) 132 (02.07.2020) 104 (24.09.2020) 105 (24.09.2020)

Рекомендовано до друку Вченою радою
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 24247-14087ПР від 27.09.2019

Certificate of State Registration
КВ No. 24247-14087 ПР from 27.09.2019

Передплатний індекс: 22938

Subscription index: 22938

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2023
Фізико-хімічний інститут, 2023

Адреса редакції:
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76018, Україна
Тел.: +380 (342) 596082
Факс.: +380 (342) 531574
E-mail: pcss@pnu.edu.ua
<https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss>

Editorial address:
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk,
76018, Ukraine
Tel.: +380 (342) 596082
Fax.: +380 (342) 531574
E-mail: pcss@pnu.edu.ua
<https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss>

Науковий журнал
“Фізика і хімія твердого тіла”

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Любомир Никируй (Івано-Франківськ, Україна)

РЕДАКТОРИ

Андрій Загороднюк (Івано-Франківськ, Україна)

Богдан Остафійчук (Івано-Франківськ, Україна)

Гжегош Віш (Жешув, Польща)

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Фізико-математичні науки

Беляєв О. (Київ, Україна), Бестер М. (Жешув, Польща), Будзуляк І. (Івано-Франківськ, Україна), Валь А. (Жешув, Польща), Галушак М. (Івано-Франківськ, Україна), Гасюк І. (Івано-Франківськ, Україна), Головка М. (Львів, Україна), Гуревич Ю. (Мехіко, Мексика), Ільчук Г. (Львів, Україна), Клюй М. (Чангчун, Китай), Коваленко О. (Дніпро, Україна), Корбутяк Д. (Київ, Україна), Лабуз М. (Жешув, Польща), Лішинський І. (Івано-Франківськ, Україна), Малашкевич Г. (Мінськ, Білорусь), Паращук Т. (Краків, Польща), Плох Д. (Жешув, Польща), Проценко І. (Суми, Україна), Рубіш В. (Ужгород, Україна), Сабат К. (Бхопал, Індія), Салій Я. (Івано-Франківськ, Україна), Свьонтек З. (Краків, Польща), Стріха М. (Київ, Україна), Фодчук І. (Чернівці, Україна),

Хімічні науки

Бабанли М. (Баку, Азербайджан), Гладішевський Р. (Львів, Україна), Горічок І. (Івано-Франківськ, Україна), Зінченко В. (Одеса, Україна), Лобанов В. (Київ, Україна), Миронюк І. (Івано-Франківськ, Україна), Неділько С. (Київ, Україна), Татарчук Т. (Івано-Франківськ, Україна), Томашик В. (Київ, Україна), Туровська Л. (Івано-Франківськ, Україна), Фочук П. (Чернівці, Україна), Шийчук О. (Бидгощ, Польща).

Технічні науки

Анатичук Л. (Чернівці, Україна), Ахіска Р. (Анкара, Туреччина), Ащеулов А. (Чернівці, Україна), Дашевський З. (Бен-Шеві, Ізраїль), Жуковський П. (Люблін, Польща), Когут І. (Івано-Франківськ, Україна), Крючин А. (Київ, Україна), Новосядлий С. (Івано-Франківськ, Україна), Ромака В. (Львів, Україна), Угрин Р. (Нью Джерсі, США), Харченко М. (Харків, Україна).

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР

Юрчишин Л. (Івано-Франківськ, Україна)

Синтез та властивості силіцій карбїду (огляд)	5
<i>Л.М. Солтис, І.Ф. Миронюк, І.М. Микитин, І.Д. Гнилиця, Л.В. Туровська</i>	
Зонна структура та оптичні властивості кристалів Ag_3AsS_3	17
<i>М.Я. Рудий, О.В. Смітюх, Г.Л. Мирончук, С.М. Понедельник, О.В. Марчук</i>	
Рентгенівське дифрактометричне дослідження композитів HDPE/GaAs та HDPE/GaAs	23
<i>Н.Н. Гаджієва, Г.Б. Ахмадова, С.З. Мелікова, Ф.Г. Асадов</i>	
Аналіз вільних коливань композитної циліндричної оболонки, армованої наночастинками кремнію: аналітичний та МСЕ підхід	26
<i>М.Дж. Джевіг, Е.К. Нжім, О.С. Абдулла, М.А. Аль-Шаммарі, М. Аль-Вайлі, С.Х. Бахі</i>	
Вплив ортофосфорної кислоти на енергоємні параметри пористих вуглецевих електродних матеріалів	34
<i>Н.Я. Іванічок, П.І. Колковський, А.М. Солтис, В.М. Бойчук, В.І. Мандзюк, Л.С. Яблонь, Б.І. Рачій</i>	
Дослідження структурної, оптичної нелінійності та антибактеріальної активності монокристалу піперазину (bis) p-толуолсульфонату для оптичних обмежень та біологічних застосувань	46
<i>К. Балакрішнан, С. Сакті Прія, А. Лакиманан, П. Сурендран, К. Каннан, П. Гіта, Г. Вінита, П. Правін Кумар, П. Рамешкумар</i>	
Синергетичні властивості масивів нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	56
<i>М.В. Науменко, Р.М. Балабай</i>	
Нелінійні особливості переходу рідкокристалічної суміші в ізотропний стан під дією парів спиртів	64
<i>З. Микитюк, Г. Барило, І. Кремер, Ю. Качурак, О. Самойлов, І. Козут</i>	
Періодичні наноструктури, індуковані точковими дефектами в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$	70
<i>Я. Салій, Л. Никируй, Г. Цемпура, О. Сорока, Т. Паращук, І. Горічок</i>	
Вплив методів синтезу та порівняльне дослідження структурних властивостей мікро- та наноферитів	77
<i>А.Т. Патан, А.М. Шейх, С.К. Сушант, С.Н. Матхад</i>	
Особливості структурних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$	84
<i>Ю. Стадник, В.А. Ромака, Л. Ромака, П. Демченко, А. Горинь, О. Поплавський, В. Пашкевич, П. Гаранюк</i>	
Вплив заміщення атомів металу на електронні та оптичні властивості твердих розчинів $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ (X= Cu, Ag та Au)	92
<i>А.І. Кашуба</i>	
Теоретична модель для оцінки зниження роботи виходу максенів з гідроксильною термінацією	102
<i>М.В. Стріха, Д.В. Антонюк</i>	
Магнітні властивості та нанокристалізація аморфного сплаву на основі кобальту	106
<i>Ю.С. Никируй, С.І. Мудрий, Ю.О. Кулик, В.В. Пруніца, А.К. Борисюк</i>	
Адсорбція катіонів Sr(II) діоксидом титану, допованим атомами Бору	114
<i>І. Миронюк, Г. Васильєва, І. Прокіпчук, І. Микитин</i>	
Явища переносу в CdTe:Cl і CdTe:Cu – розрахунок з перших принципів	126
<i>О.П. Малик</i>	
Сонячні елементи на основі тонких плівок CdTe (II частина)	134
<i>Т.М. Мазур, М.П. Мазур, І.В. Вакалюк</i>	
Електронно-дірковий спектр з урахуванням деформації та поляризації у квантовій точці гетероструктури InAs/GaAs	146
<i>Г.Я. Бандура, І.В. Білинський, Р.Я. Лешко</i>	
Вплив допування гадолієм на структурні властивості вуглецевих нанотрубок	153
<i>Р.Г. Абасзаде, М.Б. Бабанли, В.О. Коцюбинський, А.Г. Маммадов, Е. Гюр, О.А. Капуш, М.О. Стеценко, Р.І. Запужляк</i>	
Про механізм синтезу періодичних оксидних нанокристалітів на поверхні монокристалічного InP	159
<i>С. Ковачов, І. Богданов, І. Бардус, Д. Дрожжа, К. Тиховод, А. Хрєкін, В. Бондаренко, І. Косогов, Я. Сичікова</i>	
Каталітичне окислення ацетону і етанолу на платиновому дроті	166
<i>О.С. Черненко, В.В. Калінчак, О.К. Копійка, М.В. Розізнаний, А.В. Федоренко</i>	
Виготовлення четвертинних наноструктур $\text{GO/Sb}_2\text{O}_3\text{/PMMA/PC}$ та адаптація їх структурних і діелектричних характеристик для твердотільних електронних нанопристроїв	173
<i>Д.А. Сабур, М.А. Хабіб, А. Хашім</i>	

Оптичне поглинання композиту з наночастинками, вкритими шаром поверхнево-активної речовини	181
<i>Н.А. Смирнова, М.С. Манюк, А.В. Коротун, І.М. Тітов</i>	
Лазерно-модифікований нанокристалічний NiMoO₄ як електродний матеріал в гібридних суперконденсаторах	190
<i>О.М. Попович, І.М. Будзуляк, М.М. Хемій, Р.В. Ільницький, Л.С. Яблонь, Д.І. Попович, І.І. Панько</i>	
Пряме формування магнітного та поверхневого рельєфу на основі карбазолвмісного азополімеру	197
<i>О. Паук, А. Мешалкін, О. Стронський, Є. Акімова, К. Лошманський, В. Ботнар, А. Корчовий, М. Попович</i>	
Синтез і фотолюмінесцентні характеристики люмінофору Sr₃La(AlO)₃(VO₃)₄:Eu³⁺, Sm³⁺ для n-УФ w-LED	202
<i>Р.М. Єрджвар, Н.С. Кокоде, К.М. Нанданвар, Д.К. Інголе</i>	
75 років професору, члену-кореспонденту НАН України, Б.К. Остафічуку	208
70 років професору Когуту І.Т.	211
Інформація для авторів	213

L.M. Soltys¹, I.F. Mironyuk¹, I.M. Mykytyn¹, I.D. Hnylytsia², L.V. Turovska³

Synthesis and Properties of Silicon Carbide (Review)

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, soltys86@gmail.com*

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

³*Ivano-Frankivsk National Medical University, Ivano-Frankivsk, Ukraine*

Silicon carbide is an extremely hard material that exhibits exceptional corrosion resistance as well as thermal shock resistance. Its high mechanical properties determine the increased performance of materials based on it. The combination of high thermal conductivity and low thermal expansion coefficient determines the stability of silicon carbide at high heating rates and under stationary thermal conditions. To date, significant progress has been made in the development of methods for the synthesis of various materials based on silicon carbide. The main synthesis methods that scientists use in their research are the sol-gel method, sintering, pyrolysis, microwave synthesis, chemical vapor deposition, etc. The use of "green" techniques in the synthesis of SiC has gained wide popularity due to environmental friendliness, renewability, and ease of implementation. This review analyzes modern research in the field of silicon carbide synthesis published in peer-reviewed professional journals.

Key words: silicon carbide, polytype, "green" synthesis, ceramic nanomaterials.

Received 14 September 2022; Accepted 31 January 2023.

Content

Introduction

1. Crystal structure of silicon carbide
2. Physical properties of silicon carbide
3. Chemical properties of silicon carbide
4. Silicon carbide synthesis methods

Conclusions

Introduction

Silicon carbide plays an important role in many industries and various areas of production due to its exceptional physical and chemical properties and characteristics. Among the most significant properties are the following: low density, high thermal conductivity, very low coefficient of friction, refractoriness, low coefficient of thermal expansion, high chemical, corrosion and radiation resistance, high hardness, etc. [1, 2].

Silicon carbide has improved ballistic characteristics, since it has excellent mechanical properties, including strength, fracture toughness and hardness, so it is used in the production of bulletproof vests and composite armor

[3,4]. Silicon carbide is used in the metallurgical industry as a refractory material, in the production of abrasive, cutting and grinding tools, in the nuclear power industry, in the production of jewelry, in heating elements, in electronics, etc. [5].

Silicon carbide has such electronic properties as high thermal and electrical conductivity, high ion mobility and high electron drift velocity. It is these properties that contribute significantly to making SiC based materials the best for applications in electronic devices such as power electronics, field emission, sensors, etc. [5]. In addition, SiC is used as blue and ultraviolet diodes due to its ability to emit high intensity and stable ultraviolet and blue-green light. Nanotechnology-based silicon carbide is becoming

an increasingly economical and efficient material in engineering and industry. Thus, the use of SiC in optoelectronics, microelectronics, nanodevices, nanocomposites, hydrophobic devices, biomedical technology is important and useful for humanity [5].

Silicon carbide and mesoporous structures based on it are actively used in many catalytic applications, in the field of optical spin defects, and as substrates for growing other wide gap semiconductors [6].

Materials based on silicon carbide absorb microwaves well due to their thermal and chemical stability, as well as good resistance to the environment [7].

All these properties and applications pose an extremely important task for scientists to develop efficient and economical methods for the synthesis of high-quality crystals, films, and porous structures of silicon carbide.

In this work, the goal was to elucidate the possibilities of modern methods for the synthesis of silicon carbide, especially the preparation of nanoparticles in the form of whiskers, rods, fibers, tubes, etc. with cubic and hexagonal crystal structure.

I. Crystal structure of silicon carbide

Silicon carbide is known as a wide bandgap semiconductor that exists in many different polytypes. All polytypes have a hexagonal framework with a carbon atom located above the center of the triangle of silicon atoms and below the silicon atom belonging to the next layer [8]. The distance between neighboring silicon or carbon atoms is approximately 3.08 Å for all polytypes. The carbon atom is in the center of a tetragonal structure outlined by four neighboring silicon atoms, so that the distance between the C atom and each of the Si atoms is the same and is 1.89 Å. The difference between the polytypes lies in the stacking order of successive double layers of carbon and silicon atoms. Fig. 1 shows the stacking sequence for the most common silicon carbide polytypes [9]. If the first double layer is called position A, the next layer that can be placed according to the closed

packed structure will be placed at position B or position C. Different polytypes will be built by permuting these three positions.

In 1947, Ramsdell systematically identified different types of silicon carbide. The type of SiC was marked as nX, where "X" represents the Bravais lattice, including cubic (C), hexagonal (H), and rhombic (R), and "n" indicates the number of diatomic layers contained in one lattice period [10]. That is, the number indicates the periodicity, and the letter indicates the resulting structure. Cubic 3C, hexagonal 4H and 6H, and rhombohedral R are the most common atomic arrangements in SiC. Silicon carbide has only one type of cubic (3C) SiC, which is called β -SiC, and all hexagonal and rhombohedral hexahedra can be called α -SiC [5]. The 3C-SiC polytype has the ABCABC... or ACBACB... stacking sequence, the 4H stacking sequence is ABCB..., the 6H stacking sequence is ABCACB..., and the 15R stacking sequence is ABCABCBCABACBCB... (Fig. 2) [9]. There are about 250 polytypes, some of which have a stacking period of several hundred double layers [10].

II. Physical properties of silicon carbide

Since silicon carbide is a ceramic material, it has excellent properties such as corrosion resistance, wear resistance, high strength, and high hardness. SiC also has good high-temperature properties, in particular, oxidation resistance, high thermal conductivity, and low thermal expansion coefficient [10].

In electronics, silicon carbide materials are valued for their wide bandgap [10]. The bandgap for various modifications of SiC can be in the range from 2.72 to 3.34 eV. The large bandgap makes it possible to create semiconductor devices on its basis that remain operational at temperatures up to 600°C.

Silicon carbide single crystals doped with group V impurities (nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony, bismuth), as well as lithium and oxygen, have *n*-type conductivity and green color. Group III elements (boron,

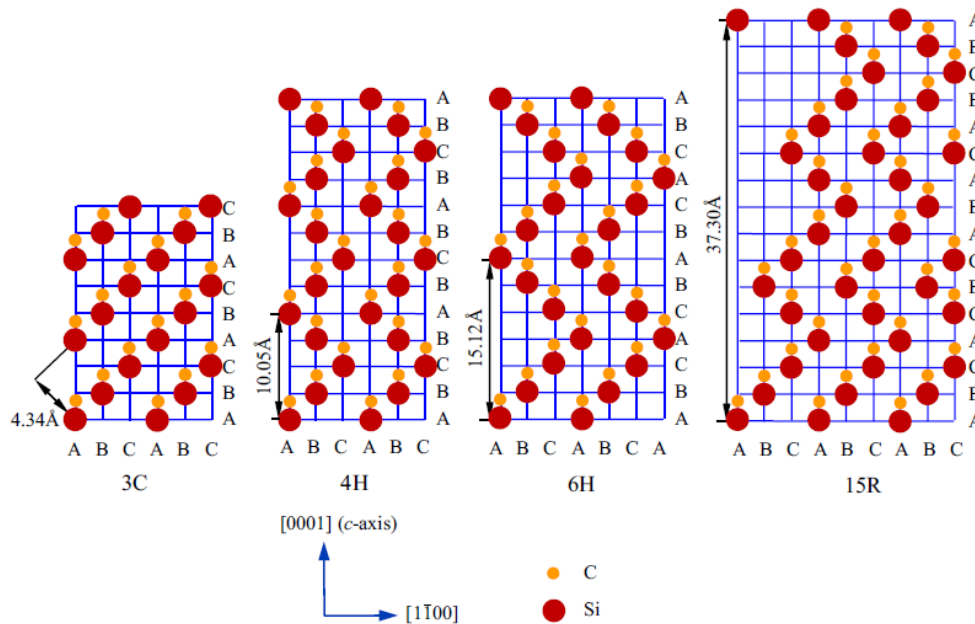


Fig. 1. Sequence of stacking double layers 3C-, 4H-, 6H- and 15R-SiC [9].

aluminum, gallium, indium) and group II elements (beryllium, magnesium, calcium) are acceptors; therefore, SiC crystals doped with them have *p*-type conductivity and blue or black color. When the composition deviates from stoichiometric towards an increase in the silicon content, the crystals have an n-type electrical conductivity, and with an excess of carbon, they have a *p*-type conductivity [1].

SiC is one of the hardest known materials with a pressure of about 25 GPa, similar to B₄C (boron carbide). Only diamond (60-120 GPa) and cubic boron nitride (borazon 40 GPa) are much harder [1]. The Mohs hardness of silicon carbide is 9.2, the Vickers microdensity hardness is 3000-3300 kg/mm², and the Knoop hardness is 2670–2815 kg/mm.

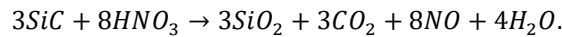
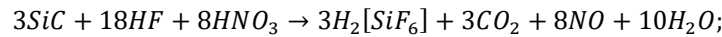
Silicon carbide does not melt, but sublimates at about

2700°C. When heated in air, SiC forms a strong surface film of SiO₂, which prevents its oxidation up to 1850°C for short periods of time (hours) and up to 1500°C for a long time (days). Thus, SiC is one of the most oxidation-resistant non-oxide ceramics [1].

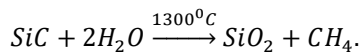
III. Chemical properties of silicon carbide

Silicon carbide has high chemical resistance and stands out for its resistance to oxidation among many heat-resistant alloys and chemical compounds [11]. It oxidizes significantly only at temperatures above 800°C.

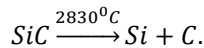
Concentrated acids oxidize silicon carbide, and acid solutions dissolve silicon carbide:



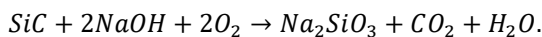
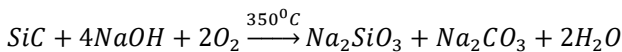
Highly superheated steam decomposes silicon carbide:



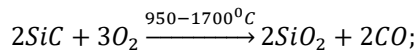
Silicon carbide is a very stable substance and decomposes in an inert atmosphere only at very high temperatures:



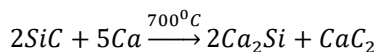
In the presence of oxygen and alkali, silicon carbide dissolves:



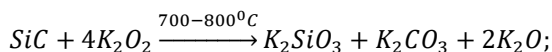
When heated, silicon carbide reacts with oxygen [11]:



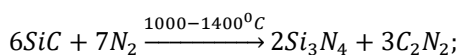
with active metals:



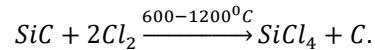
and their peroxides:



with nitrogen:



with halogens:



IV. Silicon carbide synthesis methods

Silicon carbide crystals are almost completely absent in nature, but natural silicon carbide is known to occur as moissanite. Natural moissanite was first discovered in 1893 as a small component of a meteorite in Arizona by Dr. Ferdinand Henri Moissan, after whom the material was named in 1905. Rare on Earth, silicon carbide is found throughout the universe as stardust around carbon-rich stars [12].

Due to the low prevalence in nature, synthesized silicon carbide is used. The first large-scale production of silicon carbide was started by Edward Goodrich Acheson in 1890. Acheson tried to make artificial diamonds by heating a mixture of clay (aluminum silicate) and powdered coke (carbon) in an iron vessel. He called the blue crystals formed in this case carborundum, believing that this is a new compound of carbon and aluminum, similar to corundum. Acheson patented a process for making silicon carbide powder on February 28, 1893. Perhaps he called the material "carborundum" by analogy with corundum, another very hard substance [1,10]. The Acheson method (synthesis temperature of about 2500°C) is considered the most popular method for the synthesis of silicon carbide.

Today, the synthesis of silicon carbide nanoparticles has become widespread among scientists around the world. There are many developed methods for the synthesis of silicon carbide nanoparticles, for example: sintering [13–19], combustion [20,21], selective method [22], sol-gel method [23–26], hydrothermal acid leaching [27], pyrolysis [28–30], pyrohydrolysis [31], low temperature synthesis [32,33], microwave synthesis [34–37], chemical vapor deposition [38–42], in situ growth [43,44], electric arc synthesis [45,46], etc.

Let us consider in detail the most common methods for the synthesis of silicon carbide nanoparticles.

Currently, the synthesis of nanomaterials using natural resources attracts much attention, since this is an environmentally friendly, less harmful, and economically profitable step towards the "green" synthesis of nanomaterials [47,48]. Many scientists use rice husks in their experiments on the synthesis of silicon carbide nanoparticles. Rice is the staple food of over half of the world's population, and rice husks are the main agricultural by-product of rice production. It is usually disposed of by burning or burying it in the ground, which results in wasted energy, greenhouse gas pollution, etc. Rice husk mainly contains lignin, cellulose, and hydrated silica, so it is a natural reservoir for nanostructured silica and its derivatives [48].

In [49], the synthesis of silicon carbide whiskers by the stacking method was proposed (Fig. 2). The experiment consisted of two groups: using a mixture of graphene and rice husk ash (RHA-G) and using only rice husk ash (RHA). Fig. 2a,e shows the original method of placing the reagents in a graphite crucible. Next, the growth of SiC whiskers on graphene after heat treatment at 1400°C is shown (Fig. 2b,f). Fig. 2c,g shows the separation between the graphene layer (upper part) and the initial silicon layers (lower part). As a result (Fig. 2d,h), SiC samples were obtained after decarbonization of the graphene layer. The diameter of the synthesized whiskers of silicon carbide was 30-120 nm.

In a similar study [50], silicon carbide whiskers were also synthesized using rice husk ash and graphene. For this, rice husk ash and graphene were mixed in a weight ratio of 1:1. 300 mg of the resulting mixture was poured into a graphite crucible with a lid and placed in a tube furnace heated to 1450°C at a heating rate of 5°C/min and held for 2 hours. The resulting samples were decarbonized at 700°C for 2 hours and then treated with hydrofluoric acid to remove residual ions and SiO₂. The synthesized SiC whiskers had a diameter of 50-150 nm and a length of several 10 μm.

In [48], β-SiC was synthesized from rice husks by magnesiothermic reduction at a relatively low temperature of 600°C. To do this, rice husks were thoroughly washed with distilled water to remove dirt, and then dried at a temperature of 80°C for 2 hours. After that, it was washed several times with distilled water and dried overnight. Rice husks were annealed in a tube furnace at 600°C for 1 hour in an argon atmosphere to carbonize and remove small organic molecules, then further boiled in HCl (1 mol/L) for 4 hours to remove metal impurities, and then dried at a temperature of 80°C for 3 hours. To synthesize silicon carbide nanoparticles, carbonized rice husk and magnesium powders were mixed at a molar ratio of SiO₂/Mg = 1:2.5, hermetically sealed into a stainless steel container, which was placed in a tube furnace, and heated to 600°C at a heating rate of 5°C/min under a continuous flow of argon for 3 hours. After that, the products were immersed in HCl (1 mol/L) with stirring to remove MgO, washed with distilled water until neutral pH, calcined in air at 700°C for 1 hour to remove residual carbon, and washed with HF to remove residual SiO₂. As a result, a light green powder of SiC nanoparticles with a particle size of 20-30 nm was obtained.

In [51], microsilica particles were obtained by burning rice husks at a temperature of 700°C, acid leaching to remove inorganic impurities, and, finally, mechanical ball milling for 0, 18, 36, and 72 hours to reduce the particle size. The SEM images showed that the particle size decreases with increasing grinding time, resulting in a particle diameter of less than 2.0 μm.

Another "green" precursor for the synthesis of silicon carbide nanoparticles is barley husk, since it is widely available, and its agricultural waste contains a large amount of nanostructured silica. In [52], SiC nanoparticles were obtained by a simple high-temperature synthesis using barley husks (Fig. 3).

Due to its high availability, corn cobs are also used as a raw material for the synthesis of silicon carbide. The

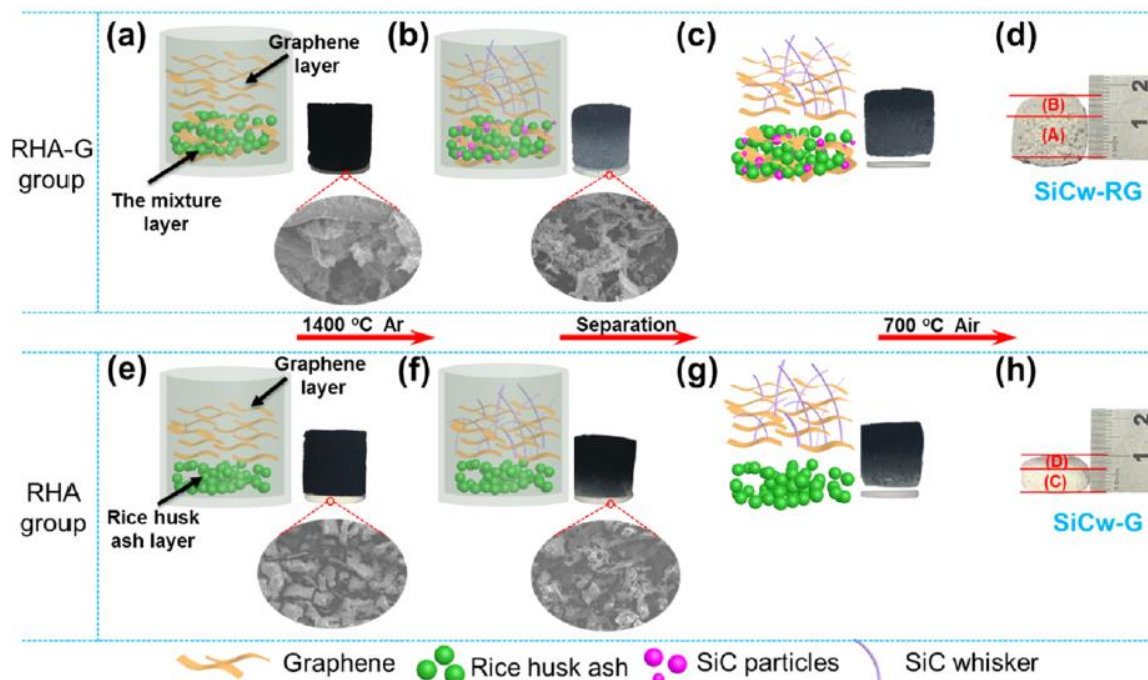


Fig. 2. Scheme for the synthesis of silicon carbide whiskers [49].

authors of [53] synthesized silicon carbide from corn cobs by the sol-gel method. For this, crushed corn cobs were pyrolyzed at a temperature of 600°C to obtain corn cob ash. 10 g of ash was dissolved in 60 ml of 2.5 M NaOH and refluxed at 80°C for 3 hours. The pH of the cooled solution was adjusted to 7.0 with 2.5 M H₂SO₄ to form a silica hydrogel and incubated for 12 hours. The gel was centrifuged at 4000 rpm for 5 minutes. The supernatant was removed, and the resulting silica was washed with deionized water and dried in an oven at 80°C. A mixture of silica, activated carbon and magnesium powder in a ratio of 1:0.2:0.88 was transferred to a crucible, pyrolyzed at 600°C for 8 hours, and reheated to 500°C after cooling at room temperature for 30 minutes. The resulting solid was leached with acid (5 M HCl), and the solution was left to stand for 1 hour. The solution was filtered, the solid was washed several times with deionized water and dried in an oven overnight at 100°C to obtain SiC.

In [54], a technology was developed for using printed circuit board waste as a precursor of silicon and carbon to obtain silicon carbide nanoparticles. The preparation process contained three optimized steps: 1) prewash with 3 mol/L nitric acid at 60°C for 96 hours; 2) low temperature pyrolysis at 500°C to decompose the epoxy resin into carbon; 3) high temperature pyrolysis at a temperature of 1600°C (in situ carbothermal reduction) to

obtain pure SiC nanoparticles. Fig. 4 shows the morphology of the obtained SiC using a scanning electron microscope (the pyrolyzed powder was additionally heated to 1500, 1600, and 1700°C). The particle size ranged from several tens to hundreds of nanometers.

In [55], hollow spheres of silicon carbide were synthesized. To do this, SiO₂ was uniformly applied to dry yeast as a biological template by the sol-gel method, and the internal substances of the yeast were removed at a temperature of 700°C to obtain a hollow silicon template. RF aerogel (source of carbon) was then used to wrap the silicone template. After carbonization, a carbon thermal reduction reaction was carried out at a temperature of 1400°C to obtain SiC hollow spheres. And in [36], silicon carbide was synthesized by microwave sintering using graphene as a carbon source and ethyl orthosilicate as a silicon source. First, SiO₂ particles were deposited in situ on the graphene surface by the sol-gel method, and then one-dimensional silicon carbide nanowires were obtained by the thermal reduction reaction. The optimum sintering temperature is 1500°C, holding time is 40 min.

In [56], silicon carbide was obtained by reaction-bonding sintering with the addition of nanosized carbon black and microspherical carbon. Inert carbon particles remained after the process of infiltration of molten silicon and were consumed in reaction with residual silicon at

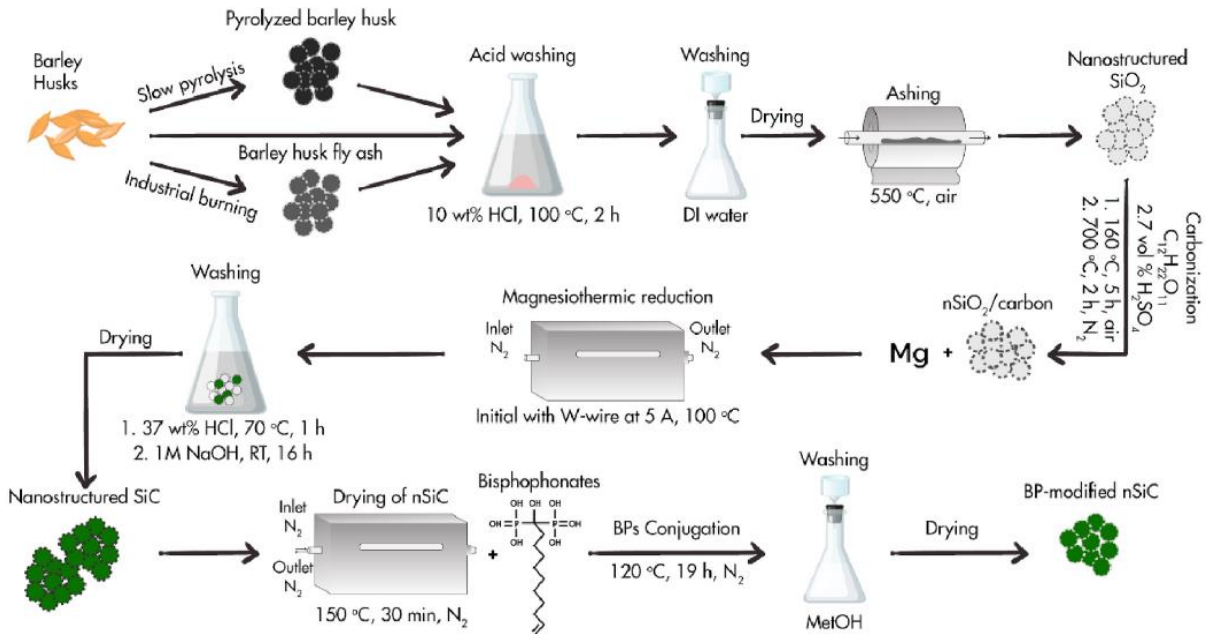


Fig. 3. Graphic scheme for the synthesis of nanostructured silicon carbide [52].

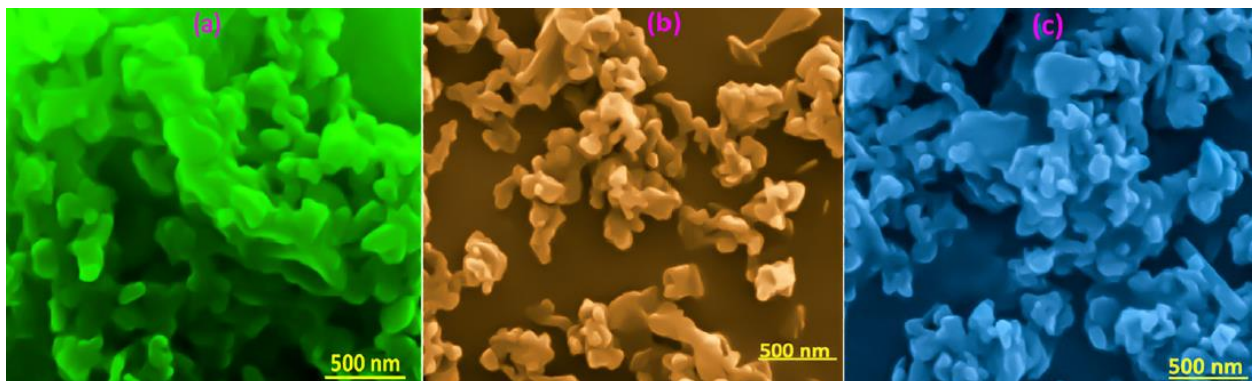


Fig. 4. SEM images of SiC-1500 (a); SiC-1600 (b) and SiC-1700 (c) [54].

high temperature. At a temperature of 1850°C, the residual carbon decreased to almost zero, which was accompanied by 6% Si as a result of continuous infiltration of Si in the second soaking step. A hardness of 25.3 GPa and a Young's modulus of 443 GPa were achieved. It has been found that the sintering process consists of a fast direct reaction by infiltration and a slow reaction by diffusion, potentially resulting in SiC with a very low residual Si content.

In [57], silicon carbide was synthesized by calcining tissue and glass microspheres at high temperature. The results show that a higher synthesis temperature can improve SiC crystallinity, form more whiskers, and reduce the content of impurities. The synthesized products at 1600°C have excellent microwave absorption properties. Also a good material for microwave absorption is porous silicon carbide foams synthesized in [58] as a result of the reaction of phenolic resin and silicon powder by the replica method using polyurethane foam followed by sintering. SiC foams have also been modified by adding various microwave absorbing additives such as ZrO_2 , Fe_3O_4 , and NiO.

In [59], cubic 3C-SiC was synthesized at different temperatures (1600°C, 1650°C, and 1700°C) using graphite flakes and microfine silica by the carbothermal reduction method. The grown SiC structures were observed in two different morphologies, namely ribbon-type (diameter 2-5 μm) and rod-type (diameter $\leq 2 \mu\text{m}$). The ribbon-type morphology was formed on the surface of the graphite flakes at a relatively low temperature (1600°C), and the rod-type morphology was formed at a higher temperature ($\geq 1650^\circ\text{C}$) between the interlamellar spaces of the graphite flakes.

In [60], amorphous and crystalline SiC nanoparticles were synthesized by laser ablation (wavelength 1064 nm) of microsized SiC powder in water and ethanol. The analysis showed the amorphous nature of SiC nanoparticles with an average particle size of 44 nm in water and crystalline nature of 6H-SiC nanoparticles with an average particle size of 18 nm in ethanol. The direct and indirect bandgaps for SiC nanoparticles according to absorption spectra in the UV-visible range in water were 5.3 and 3.03 eV, respectively, and in ethanol, 4.9 and 3.05 eV, respectively.

In [46], an AC multi-arc plasma device was developed for continuous gas-phase synthesis of ultra-small silicon carbide nanoparticles (Fig. 5). SiC nanoparticles with an average size of 7-10 nm were obtained by decomposition of triethylsilane in an AC multi-arc plasma (Ar, H_2 , and N_2 were used as buffer gases).

In [61], the detonation synthesis of silicon carbide is presented. Simulation of detonation on a continuum scale showed that the detonation wave energy transfer is completed within 2-9 μs , depending on the location of the measurement within the detonating explosive charge. Carbon and added elemental silicon in the detonation products remained chemically reactive up to 500 ns after the passage of the detonation wave, indicating that carbonaceous detonation products can participate in the synthesis of silicon carbide with sufficient carbon-silicon interaction. Controlled charge detonation with 3.2 wt% of elemental silicon, carried out in an argon environment, leads to the formation of ~ 3.1 wt% of β -SiC in the condensed detonation products. In a similar study [62], the same scientists added polycarbosilane to a mixture of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane and 2,4,6-trinitrotoluene, which was then detonated in a closed chamber filled with an inert gas. X-ray diffraction analysis of detonation soot showed the presence of crystalline silicon with a diamond cubic structure and cubic silicon carbide along with amorphous material.

In [63], SiC membranes were synthesized by additive sintering using NaA zeolite residues (sodium, aluminum, and silicon oxides) as additives. Zeolites are among the largest cation exchangers [64]. With such additives, the particles are more tightly connected due to the formation of new phases. The SiC powder was ground in a ball mill with NaA residues (NaA content: 6, 8, 10, 12, and 14 wt%) and activated carbon powder (activated carbon content: 0, 5, 10, 15, and 20 wt%) for 2 hours. After sieving, an 8 wt% polyvinyl alcohol solution was added to the mixture. Next, the samples were sintered in an atmospheric air from 850°C to 1050°C and gradually cooled to room temperature. The use of NaA zeolite residues has effectively reduced the cost of production and improved the performance of ceramic membranes. SiC membranes have shown high resistance to cyclic thermal shock, strong long-term acidity, and caustic corrosion [63].

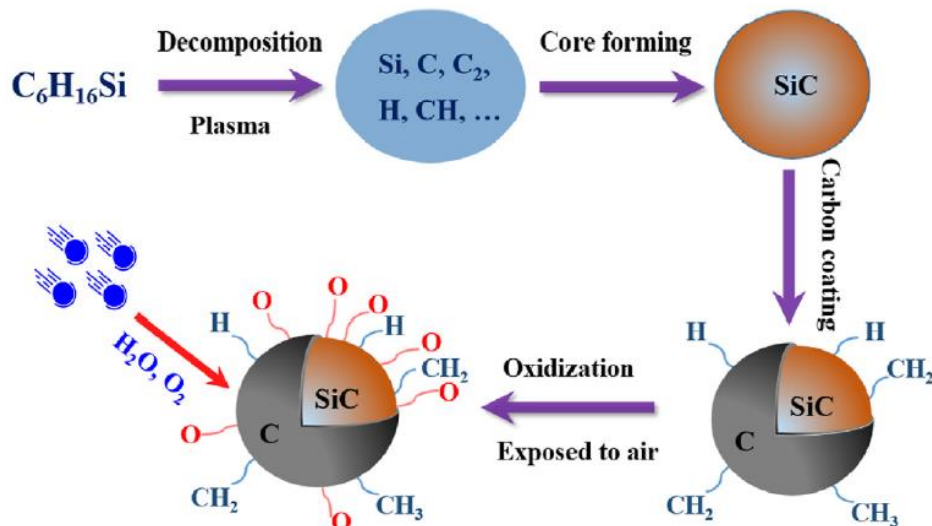


Fig. 5. Formation of SiC nanoparticles in an AC multi-arc plasma [46].

The authors of [65] studied the effect of the addition of TiO₂ nanoparticles [66,67] on the physicomechanical properties of a silicon carbide composite. The samples were made without pressure at a temperature of 1900°C. The results have shown that the addition of TiO₂ nanoparticles up to 4.5 wt% inhibits excessive growth of SiC grains. According to research data, composites were affected by density, synthesized phases, as well as their distribution in the matrix, and grain size. The highest density was 98.7%, Young's modulus was 401.2 GPa and hardness was 27.1 GPa.

In [68], SiC/SiO₂ nanowires were synthesized from silica fume [69] and sucrose by carbothermal reduction. To do this, silica fume (as a source of silicon) and sucrose (as a source of carbon) were mixed in a molar ratio of 1:4. NaCl and NaF were used as the molten salt medium. Silica and sucrose were mixed with salt and placed in a graphite crucible covered with a lid, and then kept at a temperature of 1300-1500°C for 4 hours in an argon flow. After cooling in a furnace to room temperature, the reacted mass was washed several times with hot distilled water and filtered to leach out the remaining salts. After drying at 100°C for 12 hours, the obtained samples were heated at 700°C for 3 hours in air to remove residual carbon. The resulting nanowires were a heterostructure composed of a 3C-SiC core 100 nm in diameter and a 5-10 nm thick amorphous SiO₂ shell layer.

Many studies of methods for obtaining silicon carbide are devoted to synthesis by chemical vapor deposition.

In [70], β-SiC nanowires were synthesized by catalyst-free chemical vapor deposition using silicon, trace nanoscale SiO₂ particles, and phenolic resin powders. To do this, the SiO₂ nanopowder was ultrasonically dispersed in ethanol to obtain a SiO₂-alcohol suspension. The suspension was then added to the Si powder and then stirred for 30 minutes, resulting in a Si-SiO₂ mixture. Thereafter, the phenolic resin powder and the dried Si-SiO₂ mixture were blended for 30 minutes. The final mixture was heated at 1400°C for 3 hours in a small corundum crucible with a lid embedded in a large closed corundum crucible filled with graphite powder. The synthesized β-SiC nanowires were well crystallized, had different morphology (chain, bamboo-shaped, and linear), lengths up to tens of microns, and diameters of 80-650 nm.

In a similar study [42], SiC nanowires were also synthesized by simple chemical vapor deposition at high temperatures using silicon, phenolic resin, and ZrB₂ powder. A mixture of phenol formaldehyde resin powder, Si powder, and ZrB₂ powder was stirred at 310 rpm for 30 minutes using a QM-3SP4 ball mill. The well-blended mixture was placed in a small corundum crucible and covered with a lid. The small crucible was then placed in the larger crucible and coated with graphite powder. A large crucible containing the mixture was fired at 1400°C for 3 hours. Since a large corundum crucible with an excess of graphite powder was sealed, the gases in the crucibles mainly consisted of CO and N₂ (from a protective atmosphere), which contributed to the formation of SiC nanowires.

The authors of [71] proposed a new chemical vapor deposition process in which gaseous SiO and toluene vapor react to form SiC in the presence of iron oxide as a

catalytic component. One side of the alumina plate used as the substrate was wetted with an iron (III) nitrate aqueous solution, then dried and heated to 800°C in air. Thus, a layer of iron oxide with a thickness of about 5 μm was deposited as a catalytic component. Next, 300 mg of granular SiO was poured into an alumina crucible with an internal volume of 15 mL, and an alumina support plate and the above-mentioned iron oxide deposited alumina plate were placed on granular SiO, which were then placed on the support plate (Fig. 6). The crucible in this state was placed in an electric furnace, and the air in the furnace was replaced with argon. Then, the crucible was heated to a temperature of 1450°C for a given time, while toluene vapor was continuously fed into the crucible. Thus, various SiC coatings along with fibrous materials were formed at those places on the alumina plates where iron oxide was deposited. The fibrous material is composed of fibrous SiC as well as a spherical substance containing Fe and can be easily removed mechanically from the SiC coating.

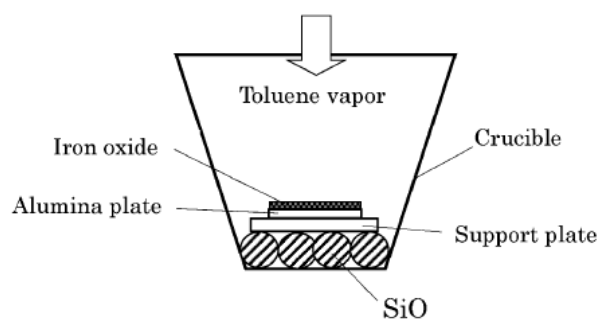


Fig. 6. Scheme for the SiC coating [71].

In [39], a SiC fiber was synthesized at atmospheric pressure in a horizontal hot wire CVD reactor (Fig. 7). A coil of tungsten wire with a diameter of $17.8 \pm 0.1 \mu\text{m}$ was used as a heating element and a substrate for SiC deposition. CH₃SiCl₃ (purity > 98%) was used as a precursor, the flow rate of which was controlled by supplying a diluent gas through a thermostatic bubbler. H₂ and Ar were used as diluent gases. The substrate temperature was measured through a viewing window inside the reactor using a SYG WGG2-201 optical pyrometer with an error of $\pm 20^\circ\text{C}$, and the corresponding temperature of the reactor wall was measured with a Lutron TM902C digital thermometer with an error of $\pm 1^\circ\text{C}$. Before introducing CH₃SiCl₃ into the reactor, an external heating jacket was used to preheat the reactor wall to 150°C, and a dilution gas was used to purge the reactor for 30 minutes at a flow rate of 400 sccm. During SiC deposition, the W wire speed and the flow rate of CH₃SiCl₃ were separately maintained at 2 cm/s and 600 sccm, while the diluent gas flow rate varied from 800 to 1600 sccm. By controlling the input power, all deposition processes were carried out at a substrate temperature of 1000°C.

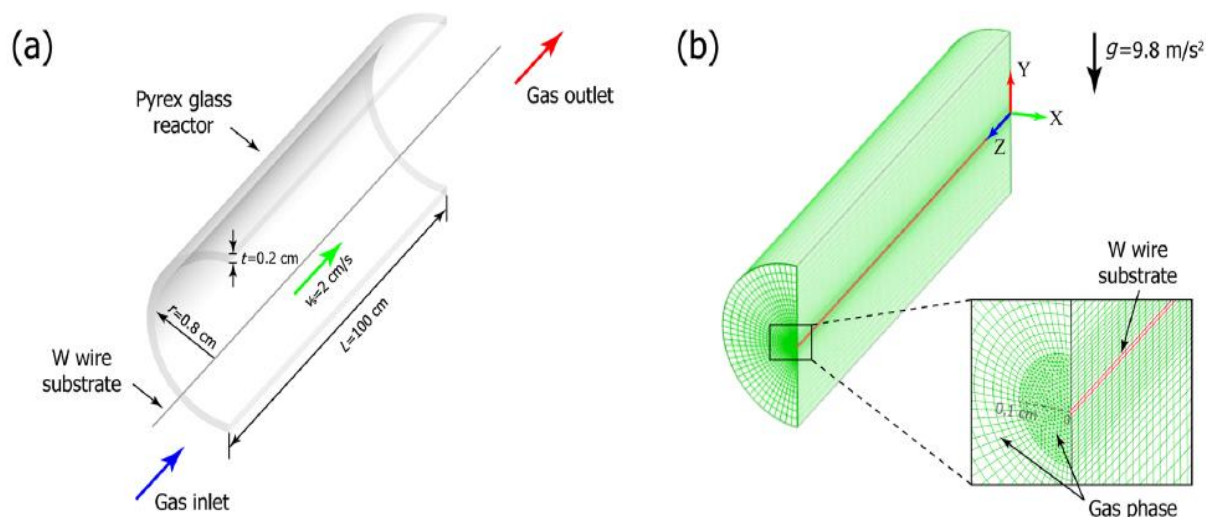


Fig. 7. Schematic diagrams of the CVD reactor [39].

Conclusions

Silicon carbide is a widely used material with unique physical and chemical properties. In particular, high hardness (~25 GPa), high compressive strength (~3.5 GPa), and low density make SiC an attractive option for many applications at high temperatures and in corrosive environments. The most important problems in the synthesis of silicon carbide are the low sinterability of SiC due to the presence of covalent bonds and its low self-diffusion. Therefore, the sintering of silicon carbide must be carried out at a very high temperature. New modern heating technologies such as microwave, plasma and laser heating allow the reaction to be carried out at a low temperature, which reduces preparation costs and significantly reduces reaction time. Today, the concept of "green" synthesis is very popular, involving the development of renewable, non-toxic and environmentally friendly materials based on silicon carbide. Therefore, scientists actively study ways to

synthesize SiC nanoparticles using biomass. Due to their excellent characteristics, silicon carbide nanoparticles have a high potential for application in many aspects, in particular, use in structural and functional composites, catalysts, fluorescent biomarkers, bioadhesives, etc.

Soltys L.M. – PhD (Chemical Sciences), Head of Educational Laboratories of the Department of Chemistry, Associate Professor at the Department of Chemistry, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University;
Mironyuk I.F. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Chemistry, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University;
Mykytyn I.M. – PhD (Technical Sciences), Associate Professor at the Department of Chemistry, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University;
Hnylytsia I.D. – PhD (Technical Sciences), Associate Professor at the Department of Welding, Ivano-Frankivsk National University Technical of Oil and Gas;
Turovska L.V. – PhD (Chemical Sciences), Associate Professor at the Department of Medical Informatics, Medical and Biological Physics, Ivano-Frankivsk National Medical University.

- [1] A.J. Ruys, I.G. Crouch, *Siliconized Silicon Carbide* (Elsevier Ltd., 2021); ISBN 9780081028698.
- [2] J. Lamon, *Properties and Characteristics of SiC and SiC/SiC Composites*, *Compr. Nucl. Mater.* Second Ed. 7, 400 (2020); <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11717-5>.
- [3] L. Bracamonte, R. Loutfy, I.K. Yilmazcoban, S.D. Rajan, *Design, Manufacture, and Analysis of Ceramic-Composite Armor* (Elsevier Ltd, 2016); ISBN 9780081004258.
- [4] A. Tariq, A.; Shakir, M.F. *Ceramic Composites* (LTD, 2021); ISBN 9780128219843.
- [5] M.A.H. Mohd Sohor, M. Mustapha, J. Chandra Kurnia, *Silicon Carbide – from Synthesis to Application: A Review*, *MATEC Web Conf.*, 131, 1 (2017); <https://doi.org/10.1051/mateconf/201713104003>.
- [6] S. Gryn, T. Nychyporuk, I. Bezverkhyy, D. Korytko, V. Iablokov, V. Lysenko, S. Alekseev, *Mesoporous SiC with Potential Catalytic Application by Electrochemical Dissolution of Polycrystalline 3C-SiC*, *ACS Applied Nano Materials*, 1(6), 2609 (2018); <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b00301>.
- [7] Z. Wu, H. Zheng, G. Zhang, Y. Deng, Z. Meng, H.U. Wahab, *Synthesis of Diameter-Fluctuating Silicon Carbide Nanowires for Excellent Microwave Absorption*, *Mater. Chem. Phys.*, 244, 122648 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122648>.
- [8] Tsunenobu Kimoto, James A. Cooper, *Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices, and Applications* (John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd, Singapore, 2014); <https://doi.org/10.1002/9781118313534.ch1>.

- [9] R. Wu, K. Zhou, C.Y. Yue, J. Wei, Y. Pan, *Recent Progress in Synthesis, Properties and Potential Applications of SiC Nanomaterials*, Prog. Mater. Sci., 72, 1 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.003>.
- [10] Y. Wang, S. Dong, X. Li, C. Hong, X. Zhang, *Synthesis, Properties, and Multifarious Applications of SiC Nanoparticles: A Review*, Ceram. Int., 48(7), 8882 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.208>.
- [11] J.E. House, *Inorganic Chemistry* (Elsevier, 2020); ISBN 9780128143698.
- [12] H.K. Henisch, R. Roy, *Silicon Carbide—1968* (Elsevier, 1969); ISBN 9780080067681.
- [13] X. Ren, B. Ma, F. Qian, W. Yang, G. Liu, Y. Zhang, J. Yu, Q. Zhu, *Green Synthesis of Porous SiC Ceramics Using Silicon Kerf Waste in Different Sintering Atmospheres and Pore Structure Optimization*, Ceram. Int., 47(18), 26366 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.047>.
- [14] E. Padovano, C. Badini, K. Mergia, J. Barcena, *Thermophysical and Radiative Properties of Pressureless Sintered SiC and ZrB₂-SiC Laminates*, Ceramics International, 44 (13), 2018, 15050 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.135>.
- [15] M. Liu, X. Yang, J. Guo, L. Zhang, *Fabrication of SiC Foam Ceramics at a Low Sintering Temperature by Adding Fly Ash*, Ceram. Int. 48(20), 30462 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.326>.
- [16] J. Gu, S.H. Lee, V.H. Vu, J. Yang, H.S. Lee, J.S. Kim, *Fast Fabrication of SiC Particulate-Reinforced SiC Composites by Modified PIP Process Using Spark Plasma Sintering – Effects of Green Density and Heating Rate*, J. Eur. Ceram. Soc., 41(7), 4037 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.025>.
- [17] D. Feng, Q. Ren, H. Ru, W. Wang, S. Ren, C. Zhang, *Mechanical Properties and Microstructure Evolution of SiC Ceramics Prepared from the Purified Powders*, Mater. Sci. Eng.: A, 802, 140443 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140443>.
- [18] R. Ma, J. Shi, W. Lin, J. Chen, *Synthesis and Sintering of Nanocrystalline SiC Ceramic Powders*, Mater. Chem. Phys., 253, 123445 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123445>.
- [19] E. Eray, V. Boffa, M.K. Jørgensen, G. Magnacca, V.M. Candelario, *Enhanced Fabrication of Silicon Carbide Membranes for Wastewater Treatment: From Laboratory to Industrial Scale*, J. Memb. Sci., 606, 118080 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118080>.
- [20] A.S. Mukasyan, *Properties and Applications of Silicon Carbide* (InTech Open, 2011); <https://doi.org/10.5772/15620>.
- [21] M. Xia, H. Guo, M.I. Hussain, *Controllable Combustion Synthesis of SiC Nanowhiskers in a Si-C-N System: The Role of the Catalyst*, Applied Sciences, 10(1), 252 (2019); <https://doi.org/10.3390/app10010252>.
- [22] Z. Han, H. Zhu, Y. Zou, J. Lu, F. Zhu, Q. Ning, *Band Gap Regulation and a Selective Preparation Method for Single-Walled Silicon Carbide Nanotubes*, Results Phys., 38, 105658 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105658>.
- [23] F.W. Aldbea, S.A. Alameen, C.V. Vázquez, A. Sharma, M. Kraini, A.A. Ahmed, P.K. Singh, *Structural Analysis of Silicon Carbide Prepared from Two Types of Carbon Sources*, Mater. Today, Proc. 49, 3711 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.119>.
- [24] Z. Pan, C. Weng, M. Gao, W. Lin, L. Gao, H. Zhu, J. Chen, *Syntheses and Photoluminescence Properties of SiC Nanowires with Different Colors*, J. Alloys Compd., 842, 155768 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155768>.
- [25] M. Zeraati, K. Tahmasebi, A. Irannejad, *Formation of SiC Nanocrystals Prepared by Sol-Gel Processing of Green Carbon Sources and DFT Calculations*, J. Nanostructures, 10(3), 660 (2020); <https://doi.org/10.22052/JNS.2020.03.019>.
- [26] M. Zeraati, V. Alizadeh, G. Sargazi, H. Kazemian, *Sol-Gel Synthesis of Silicon Carbide on Silicon Pyramids: A Promising Candidate for Supercapacitor Electrodes*, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 32(17), 22319 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06718-4>.
- [27] J. Xiao, L. Zhang, J. Yuan, Z. Yao, L. Tang, Z. Wang, Z. Zhang, *Co-Utilization of Spent Pot-Lining and Coal Gangue by Hydrothermal Acid-Leaching Method to Prepare Silicon Carbide Powder*, J. Clean. Prod., 204, 848 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.331>.
- [28] Q. Wen, Z. Yu, R. Riedel, *The Fate and Role of in Situ Formed Carbon in Polymer-Derived Ceramics*, Progress in Materials Science, 109, 100623 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100623>.
- [29] B. Santhosh, E. Ionescu, F. Andreolli, M. Biesuz, A. Reitz, B. Albert, G.D. Sorarù, *Effect of Pyrolysis Temperature on the Microstructure and Thermal Conductivity of Polymer-Derived Monolithic and Porous SiC Ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc., 41(2), 1151 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.028>.
- [30] Y. Wang, X. Pei, H. Li, X. Xu, L. He, Z. Huang, Q. Huang, *Preparation of SiC Ceramic Fiber from a Photosensitive Polycarbosilane*, Ceram. Int., 46(18), 28300 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.333>.
- [31] C.M. Senger, K.F. Anschau, L. Baumann, A.L.H. Muller, P.A. Mello, E.I. Muller, *Eco-Friendly Sample Preparation Method for Silicon Carbide Using Pyrohydrolysis for Subsequent Determination of Tungsten by ICP-MS*, Microchem. J., 171, 106781 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106781>.
- [32] X. Li, W. Yang, J. Sang, J. Zhu, L. Fu, D. Li, L. Zhou, *Low-Temperature Synthesizing SiC on Diamond Surface and Its Improving Effects on Thermal Conductivity and Stability of Diamond/Al Composites*, J. Alloys Compd., 846, 156258 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156258>.

- [33] A. Gubernat, W. Pichór, R. Lach, D. Zientara, M. Sitarz, M. Springwald, *Low-Temperature Synthesis of Silicon Carbide Powder Using Shungite*, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(1), 39 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.04.003>.
- [34] F. Zhang, Y. Chen, S. Wei, Y. Si, H. Wang, R. Zhang, G. Wang, L. Song, B. Fan, *Microwave Heating and Mechanism for Seed-Induced Synthesis of SiC*, *Mater. Today Commun.*, 31, 103846 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103846>.
- [35] C.C. Lee, S.M. Kahar, C.H. Voon, *Microwave Synthesis of Silicon Carbide Nanowhiskers: Effect of Molar Ratio*, *Mater. Today Proc.*, 37(2), 119 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.571>.
- [36] Q. Qin, J. Chen, M. Song, F. Cao, Y. Li, F. He, Z. Liu, G. Zhu, Q. Diao, *Preparation of SiC Nanowires Based on Graphene as the Template by Microwave Sintering*, *J. Alloys Compd.*, 910, 164746 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164746>.
- [37] C.H. Voon, B.Y. Lim, S.C.B. Gopinath, H.S. Tan, V.C.S. Tony, M.K. Md Arshad, K.L. Foo, U. Hashim, *Green Synthesis of Silicon Carbide Nanowhiskers by Microwave Heating of Blends of Palm Kernel Shell and Silica*, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 160(1), 012057 (2016); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/160/1/012057>.
- [38] M. Zhang, H. Ling, W. Zhang, H. Bian, H. Lin, T. Wang, Z. Li, A. Meng, *Preparation, Superior Field Emission Properties and First Principles Calculation of Electronic Structure of SiC Nanowire Arrays on Si Substrate*, *Mater. Charact.*, 180, 111413 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111413>.
- [39] S. Liu, X. Luo, B. Huang, P. Li, Y. Yang, *Role of H₂ and Ar as the Diluent Gas in Continuous Hot-Wire CVD Synthesis of SiC Fiber*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 42(7), 3135 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.038>.
- [40] B. Zhumadilov, G. Suyundykova, G. Partizan, A. Kenzhegulov, B. Medyanova, B. Aliyev, *Structure and Morphology of SiC Nanostructures Synthesized on Cu Films*, *Mater. Today Proc.*, 31, 417 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.385>.
- [41] A. Baux, A. Goillot, S. Jacques, C. Heisel, D. Rochais, L. Charpentier, P. David, T. Piquero, T. Chartier, G. Chollon, *Synthesis and Properties of Macroporous SiC Ceramics Synthesized by 3D Printing and Chemical Vapor Infiltration/Deposition*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 40(8), 2834 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.001>.
- [42] Q. Zhang, Z. Sun, X. Liu, J. Sun, R. Yu, X. Liu, *Synthesis of SiC Nanowires by a Simple Chemical Vapour Deposition Route in the Presence of ZrB₂*, *Ceram. Int.*, 46(8), 12249 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.274>.
- [43] H. Zhu, X. Li, Z. Dong, Y. Cong, G. Yuan, Z. Cui, *In Situ Growth of Dense SiC Nanowires on Structural Defined Carbon Fibers without Sacrificing Flexibility*, *Ceram. Int.*, 46(16), 26017 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.094>.
- [44] Z. Zhang, J. Tan, L. Cheng, W. Yang, *In-Situ Growth of Silicon Carbide Nanofibers on Carbon Fabric as Robust Supercapacitor Electrode*, *Ceram. Int.*, 47(17), 24652 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.187>.
- [45] J. Zhou, C. Wang, M. Song, X. Chen, W. Xia, *Simple Synthesis of Ultrafine Amorphous Silicon Carbide Nanoparticles by Atmospheric Plasmas*, *Mater. Lett.*, 299, 130072 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130072>.
- [46] C. Wang, J. Zhou, M. Song, X. Chen, Y. Zheng, C. Yang, W. Xia, W.; Xia, W., *Fabrication of Ultra-Small SiC Nanoparticles with Adjustable Size, Stoichiometry and Photoluminescence by AC Multi-Arc Plasmas*, *Ceram. Int.*, 48(1), 632 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.142>.
- [47] L. Soltys, O. Olkhovyy, T. Tatarchuk, M. Naushad, *Green Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles: Principles of Green Chemistry and Raw Materials*, *Magnetochemistry*, 7(11), 145 (2021); <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7110145>.
- [48] J. Su, B. Gao, Z. Chen, J. Fu, W. An, X. Peng, X. Zhang, L. Wang, K. Huo, P.K. Chu, *Large-Scale Synthesis and Mechanism of β -SiC Nanoparticles from Rice Husks by Low-Temperature Magnesiothermic Reduction*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4(12), 6600 (2016); <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01483>.
- [49] J. Chen, Q. Kong, Z. Liu, Z. Bi, H. Jia, G. Song, L. Xie, S. Zhang, C.M. Chen, *High Yield Silicon Carbide Whiskers from Rice Husk Ash and Graphene: Growth Method and Thermodynamics*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7(23), 19027 (2019); <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04728>.
- [50] J.P. Chen, G. Song, Z. Liu, Q.Q. Kong, S.C. Zhang, C.M. Chen, *Preparation of SiC Whiskers Using Graphene and Rice Husk Ash and Its Photocatalytic Property*, *J. Alloys Compd.*, 833, 155072 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155072>.
- [51] D.F. Hincapié-Rojas, A. Rosales-Rivera, P. Pineda-Gomez, *Synthesis and Characterisation of Submicron Silica Particles from Rice Husk*, *Green Mater.*, 6(1), 15 (2018); <https://doi.org/10.1680/jgrma.17.00019>.
- [52] O. Haluska, A. Rahmani, A. Salami, P. Turhanen, J. Vepsäläinen, R. Lappalainen, V.P. Lehto, J. Riikonen, *Plant-Based Nanostructured Silicon Carbide Modified with Bisphosphonates for Metal Adsorption*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 324, 111294 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111294>.
- [53] A.N.R. Alfonso, J.R. Salazar, J.J. Monserate, M.M. Sarong, *Potential for Photovoltaic Cell Material by Green Synthesis of Silicon Carbide from Corn Cob through Magnesiothermic Reduction*, *Int. J. Energy Prod. Manag.*, 5(1), 14 (2020); <https://doi.org/10.2495/EQ-V5-N1-14-23>.

- [54] J. Yang, J. Feng, W. Li, X. Chen, X. Liu, J. Ruan, R. Qiu, Y. Xiong, S. Tian, *A Resource-Utilization Way of the Waste Printed Circuit Boards to Prepare Silicon Carbide Nanoparticles and Their Photocatalytic Application*, *J. Hazard. Mater.*, 373, 640 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.115>.
- [55] J. Zhou, B. Wei, Z. Yao, H. Lin, R. Tan, W. Chen, X. Guo, *Preparation of Hollow SiC Spheres with Biological Template and Research on Its Wave Absorption Properties*, *J. Alloys Compd.*, 819, 153021 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153021>.
- [56] N.L. Zhang, J.F. Yang, Y.C. Deng, B. Wang, P. Yin, *Preparation and Properties of Reaction Bonded Silicon Carbide (RB-SiC) Ceramics with High SiC Percentage by Two-Step Sintering Using Compound Carbon Sources*, *Ceram. Int.*, 45(12), 15715 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.224>.
- [57] R. Tan, J. Zhou, Z. Yao, B. Wei, Z. Li, *A Low-Cost Lightweight Microwave Absorber: Silicon Carbide Synthesized from Tissue*, *Ceram. Int.*, 47(2), 2077 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.040>.
- [58] S. Kumari, R. Kumar, P.R. Agrawal, S. Prakash, D.P. Mondal, S.R. Dhakate, *Fabrication of Lightweight and Porous Silicon Carbide Foams as Excellent Microwave Susceptor for Heat Generation*, *Mater. Chem. Phys.*, 253, 123211 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123211>.
- [59] M. Raju, S. Sen, D. Sarkar, C. Jacob, *Synthesis of 3C-Silicon Carbide 1D Structures by Carbothermal Reduction Process*, *J. Alloys Compd.*, 857, 158243 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158243>.
- [60] E.P. Shuaib, G.K. Yogesh, D. Sastikumar, *Amorphous and Photoluminescent Crystalline Silicon Carbide Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Liquids*, *Mater. Today Proc.*, 50, 2745 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.453>.
- [61] M.J. Langenderfer, Y. Zhou, J. Watts, W.G. Fahrenholtz, C.E. Johnson, *Detonation Synthesis of Nanoscale Silicon Carbide from Elemental Silicon*, *Ceram. Int.*, 48(4), 4456 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.231>.
- [62] M.J. Langenderfer, W.G. Fahrenholtz, S. Chertopalov, Y. Zhou, V.N. Mochalin, C.E. Johnson, *Detonation Synthesis of Silicon Carbide Nanoparticles*, *Ceram. Int.*, 46(5), 6951 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.064>.
- [63] Q. Jiang, J. Zhou, Y. Miao, S. Yang, M. Zhou, Z. Zhong, W. Xing, *Lower-Temperature Preparation of SiC Ceramic Membrane Using Zeolite Residue as Sintering Aid for Oil-in-Water Separation*, *J. Memb. Sci.*, 610, 118238 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118238>.
- [64] L.M. Soltys, I.F. Mironyuk, T.R. Tatarchuk, V.I. Tsinurchyn, *Zeolite-Based Composites as Slow Release Fertilizers (Review)*, *Phys. Chem. Solid State*, 21(1), 89 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.89-104>.
- [65] M. Khodaei, O. Yaghobizadeh, H.R. Baharvandi, A.A. Shahraki, H. Mohammadi, *The Effect of Nano-TiO₂ Additions on the Densification and Mechanical Properties of SiC-Matrix Composite*, *Ceram. Int.*, 46(5), 6477 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.128>.
- [66] I.F. Mironyuk, L.M. Soltys, T.R. Tatarchuk, V.I. Tsinurchyn, *Ways to Improve the Efficiency of TiO₂-Based Photocatalysts (Review)*, *Phys. Chem. Solid State*, 21(2), 300 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.300-311>.
- [67] I.F. Mironyuk, L.M. Soltys, T.R. Tatarchuk, K.O. Savka, *Methods of Titanium Dioxide Synthesis (Review)*, *Phys. Chem. Solid State*, 21(3), 462 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.462-477>.
- [68] J. Zhang, S. Yan, Q. Jia, J. Huang, L. Lin, S. Zhang, *Preparation of SiC/SiO₂ Core-Shell Nanowires via Molten Salt Mediated Carbothermal Reduction Route*, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, 80, 19 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.01.002>.
- [69] I.F. Myronyuk, V.O. Kotsyubynsky, T.V. Dmytrotso, L.M. Soltys, V.M. Gun'ko, *Atomic Structure and Morphology of Fumed Silica*, *Phys. Chem. Solid State*, 21(2), 325 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.325-331>.
- [70] X. Chen, Y. Qin, Q. Jia, Q. Zhang, Y. Zhou, X. Liu, *Synthesis of Blue-Green Photoluminescent β -SiC Nanowires via a Simple Catalyst-Free CVD Technique*, *Mater. Lett.*, 234, 187 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.101>.
- [71] N. Murakawa, M. Eguchi, K. Tatsumi, *Synthesis of SiC Coating from SiO by a Chemical Vapor Deposition (CVD) Process*, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 125(3), 85 (2017); <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16203>.

Л.М. Солтис¹, І.Ф. Миронюк¹, І.М. Микитин¹, І.Д. Гнилиця², Л.В. Туровська³

Синтез та властивості силіцій карбїду (огляд)

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна, soltys86@gmail.com

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна

³Івано-Франківський національний медичний університет, Івано-Франківськ, Україна

Силіцій карбїд надзвичайно твердий матеріал, який проявляє виняткову корозійну стійкість, а також стійкість до теплових ударів. Його високі механічні характеристики визначають підвищену роботоздатність матеріалів на його основі. Поєднання великої теплопровідності та низького коефіцієнта термічного розширення зумовлюють стійкість силіцій карбїду при великих швидкостях нагріву та в умовах стаціонарного теплового режиму. На сьогодні існує значний прогрес у розвитку методів синтезу різноманітних матеріалів на основі силіцій карбїду. Основними методами синтезу, які використовують науковці у своїх дослідженнях, є золь-гель метод, спікання, піроліз, мікрохвильовий синтез, хімічне осадження з парової фази тощо. Широкої популярності набуло використання «зелених» методик у синтезі SiC, через екологічність, відновлюваність та простоту виконання. У даному огляді зроблено аналіз сучасних досліджень у галузі синтезу силіцій карбїду, які опубліковані у рецензованих фахових виданнях.

Ключові слова: силіцій карбїд, політип, «зелений» синтез, керамічні наноматеріали.

M.Ya. Rudysh^{1,2,3}, O.V. Smitiukh¹, G.L. Myronchuk¹, S.M. Ponedelnyk¹, O.V. Marchuk¹

Band Structure Calculation and Optical Properties of Ag_3AsS_3 Crystals

¹Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, Ukraine, myronchuk.halyna@vnu.edu.ua

²J. Dlugosz University in Częstochowa, Częstochowa, Poland

³Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

In the study, band structure calculation in the points of high symmetry of the first Brillouin zone and alongside the lines that connect them has been derived by using CASTEP programs in which the pseudopotential method with the basis in the form of plane-waves is realized. The calculated value of the lattice parameters using GGA functional is well correlated with experimental data. According to the band diagram that was built for the Ag_3AsS_3 crystal using GGA method, band gap has an indirect type. The calculated value of the band gap is $E_g = 1.22$ eV. The experimental value of the band gap obtained by Tauc's method is $E_g^{ind} = 2.01$ eV, $E_g^{dir} = 2.17$ eV. Full and partial density of $N(E)$ states for contributions of separate atoms has been calculated. As a result, the top of the valence band is formed by $3p$ -states of S atoms and the bottom of the conduction band is formed by $5s$ -states of Ag atoms and $3p$ -states of S atoms.

Keywords: Ag_3AsS_3 , band structure, density functional theory, optical spectrum.

Received 14 September 2022; Accepted 16 February 2023.

Introduction

The Ag_3AsS_3 (proustite) crystals are interesting due to their physical properties and potential of technical application [1–5]. They have been investigated as prospective materials for electronics because they are piezoelectrics, pyroelectrics, as well as thermal and photosensitive semiconductors. The Ag_3AsS_3 crystal is characterized by a dark conductivity of hole mechanism and high resistivity [6–9]. According to the requirements that are for non-linear optical materials in IR region, Ag_3AsS_3 is an acentric single crystal with large non-linear-optical coefficients $d_{31} = 10.4$ pm/V, that is approximately 1.1 times larger than a commercially used AGS ($d_{31} = 30$ times d_{36} in KDP, $d_{22} = 50$ times d_{36} in KDP), high refractive index (~ 3.0), large negative birefringence in the IR region of the spectrum and high transparency in a wide range (0.6–13 μm except a strong absorption band at 1600 cm^{-1}) [3–5].

In order to understand all processes and phenomena better, we need to have more information at crystal

structure of materials and their change under the influence of external fields. The considerable importance has data about electronic band structure with which certain properties can be associated. This study is devoted to the band structure calculation of the Ag_3AsS_3 crystals by *ab initio* methods.

I. Calculation method

The calculations have been carried out by using Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) program [10] based on the density functional theory (DFT) [11]. The program implements the pseudopotential method with a basis in the form of plane-waves. All electrons of atoms were divided to the two groups: valence electrons (determine the main properties) and core electrons (inert). Ag $4d^{10} 5s^1$, S $3s^2 3p^4$, As $4s^2 4p^3$ electronic configurations have been used as valence electrons. The core electrons together with nuclear charge were counted in pseudopotential. The ultrasoft Vanderbilt

pseudopotential [12] was used in the calculations which, in comparison with the norm-conserving pseudo potential, require a smaller number of plane-waves (smaller basis). The exchange–correlation interaction was considered as a generalized gradient approximation (GGA) in the form of Perdew–Burke–Ernzerhoff (PBE) parametrization [13]. The cut-off energy of plane waves was chosen to be equal to 350 eV. Integration was carried out on a $3 \times 3 \times 3$ k-mesh chosen according to the Monkhorst–Pack scheme [14]. The Kohn–Sham equation was solved self-consistently. This procedure was carried out until the energy difference of the system in successive steps reached a value of 24×10^{-7} eV. For optimization of the crystal structure Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) algorithm was used [15]. The structure was optimized until the forces acting on each ion were greater than 0.02 eV/Å and the total energy of the system coincided with an accuracy of 5×10^{-6} eV/atom, the maximum pressure was 0.02 GPa, and the maximum ion displacement was 5.0×10^{-4} Å.

Band structure calculations were performed for the high-symmetry points of the first Brillouin zone and along the lines connecting them. For the Ag_3AsS_3 crystal, the band structure calculations have been performed along the Brillouin zone in the direction $\Gamma \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{K} \rightarrow \Gamma \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{L} \rightarrow \text{H}$.

II. Results and discussion

2.1. Crystal structure

The unit cell of the pure Ag_3AsS_3 crystal consists of 42 ions that are formed by three types of atoms. The crystal belongs to the trigonal symmetry (hexagonal scalenohedral $-3m$ crystal class) and has a space group C_{3v}^6 (space group No.161) [16].

The structural parameters of investigating compound are presented in Table 1 and 2. As can be seen from Table 1, calculated (by using GGA functional method) and measured values [16] for the lattice parameters correlate well. The general view of the unit cell is presented in Fig. 1.

2.2. Electronic band structure of the Ag_3AsS_3 crystal

Band structure calculation that determines certain properties of material have been carried out by using the GGA method. Band diagram $E(k)$ was built along the directions that connect the special points of the first Brillouin zone ($\Gamma \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{K} \rightarrow \Gamma \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{L} \rightarrow \text{H}$). The view of the first Brillouin zone of the investigating crystal is presented in Fig.2.

Band diagram that was built for the Ag_3AsS_3 crystal is presented in Fig.3 (a). As can be seen in Fig.3 (a), the Ag_3AsS_3 crystal has an indirect band gap.

The top of the valence band is located in the center of Brillouin zone (point $\Gamma(0; 0; 0)$). The bottom of the conduction band is formed by two broad sub bands (0 – 6 eV and 1.2 – 8 eV). The lower levels of the valence band formed by narrow sub bands nearby 10, 13 and 14.5 eV. Previously the electronic band structure of the Ag_3AsS_3 crystal had been calculated within the tight-binding method with the correction with experimental data [17]. The general view of $E(k)$ in the work [17] depicts peculiarities of the band diagram that we calculated using

DFT. The calculated value of the band gap using GGA method is $E_g = 1.22$ eV. At the same time, the experimental value of the band gap calculated by Tauc's method (Fig.4) is $E_g^{ind} = 2.01$ eV and $E_g^{dir} = 2.17$ eV. These results are consistent with the works [1, 18].

Table 1.

The experimental structure parameters of the Ag_3AsS_3 crystal and theoretically calculated ones (optimized with GGA functional).

Parameter	GGA	Exp.[16]
$a = b(\text{Å})$	10.783	10.813
$c(\text{Å})$	9.456	8.691
$\alpha(^{\circ})$	90	90
$\beta(^{\circ})$	90	90
$\gamma(^{\circ})$	120	120
$V(\text{Å}^3)$	952.297	880.199

Table 2.

Fractional atomic coordinates of the Ag_3AsS_3 crystal given in the work [16].

Atom	Site	x/a	y/b	z/c
Ag	18b	0.2483	0.2980	0.2194
As	6a	0	0	0
S	18b	0.2129	0.0926	0.3743

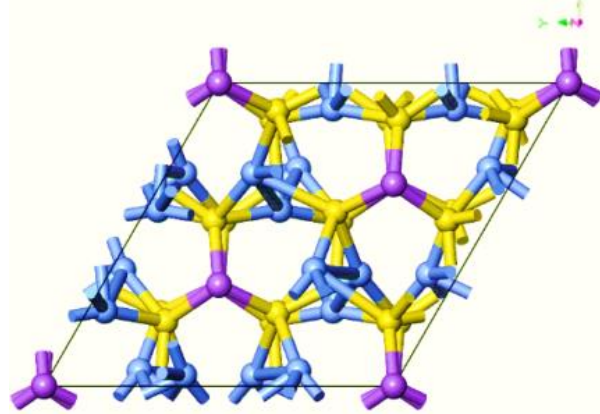


Fig.1. The projection of the unit cell of the Ag_3AsS_3 crystal on the xy plane.

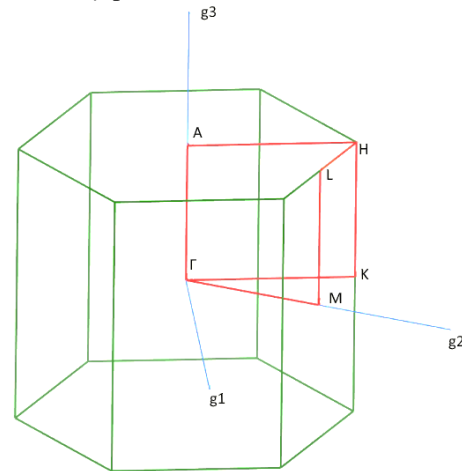


Fig.2. The view of the first Brillouin zone of the Ag_3AsS_3 investigating crystal: $\Gamma(0;0;0)$; $A(0;0;1/2)$; $H(-0.333; 0.667; 0)$; $K(-0.333; 0.667; 0)$; $\Gamma(0; 0; 0)$; $M(0;1/2; 0)$; $L(0; 1/2; 1/2)$; $H(-0.333; 0.667; 1/2)$ – points of high symmetry, g_1 , g_2 , and g_3 – directions of axes in the reciprocal lattice.

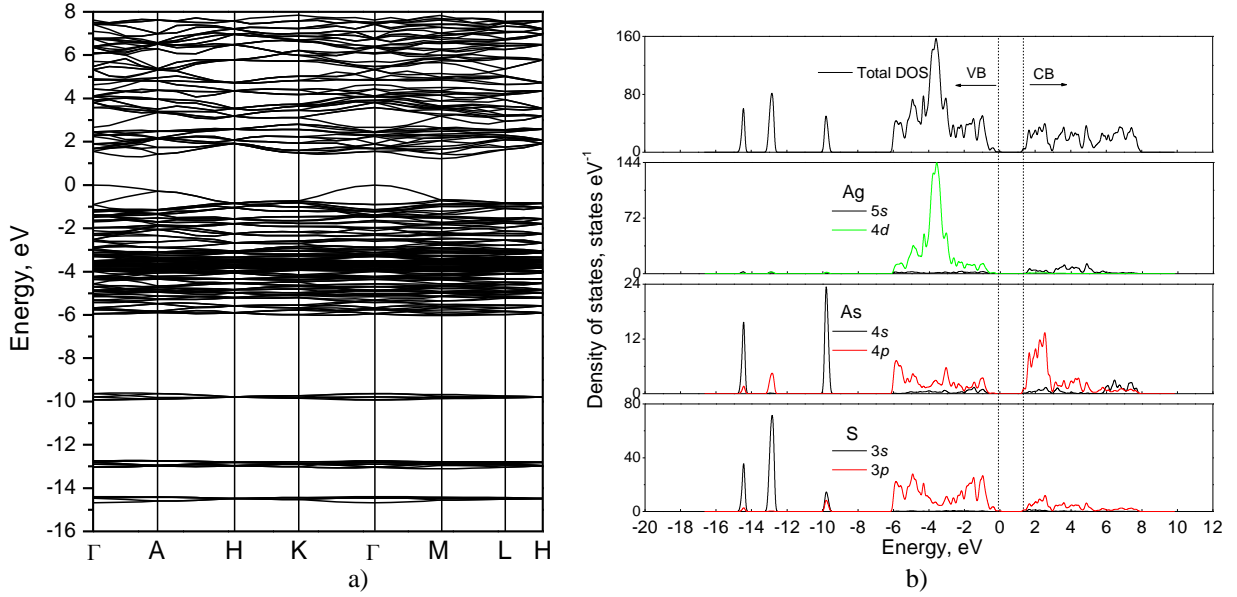


Fig.3. The electronic structure (a) and density of states (b) of the Ag_3AsS_3 crystal obtained with using GGA functional.

For detailed study of origin of energy levels, we calculated total and partial density of states (PDOS) $N(E)$ for contributions of individual atoms (Fig.3(b)). As can be seen in Fig.3(b), the top of the valence band is formed by 3-*p*-states of S atoms. They together with 4*p*-states of As atoms form the broad band from 0 to -6 eV. The intensive peak around -5 eV corresponds to 4*d*-states. The valence states around -10 eV are formed by core As 4*s*-electrons. At energy -13 eV the localized level is formed by 3*s*-states of sulfur with a minor contribution of As 4*p*-electrons. At energy -14.5 eV the narrow peak is formed by 3*s* and 4*s*-states of As and S, respectively. The bottom of conduction band is formed by 5*s*-states of Ag and 3*p*-states of S. It worth noting that the origin of electronic levels that create a band gap is correlated to the results obtained in the work [17].

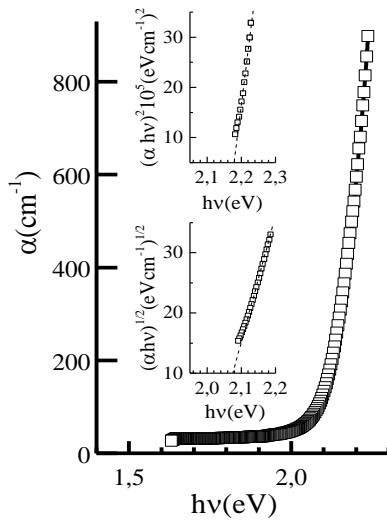


Fig. 4. Spectral dependence of the absorption coefficient of Ag_3AsS_3 .

2.3. Optical properties

The results of band structure calculation may be used for an analysis of optical properties of materials. It is well-

known that optical properties of materials are determined with dielectric function ϵ that depends on frequency $\epsilon(\omega)$ (energy). The function is complex and consist of real $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary $\epsilon_2(\omega)$ parts. For the Ag_3AsS_3 crystal optical properties are obtained from the frequency dependence of the complex dielectric function $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, where $i = \sqrt{-1}$. It is also known that the real part of dielectric function explains refractive properties and is related to the refractive index. The imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ explains processes of light absorption in the material and associated with transitions of electrons to higher energy levels during light absorption [19]. The frequency dependence of the imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ is calculated using equation (1) by integrating in *k*-space the elements of the dipole matrix operator between the filled states in the valence band and the empty states of the conducting band levels

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega \epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | u \mathbf{r} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E), \quad (1)$$

where E is energy; u the vector of polarization of incident beam; ψ_k^c and ψ_k^v are a wave functions of the conduction band and valence band in *k*-space, respectively; Ω is volume of a unit cell; e is the electron charge; ϵ_0 the dielectric constant for vacuum; \mathbf{r} is electron position operator.

The real $\epsilon_1(\omega)$ can be obtained from an imaginary dielectric function. For this, the well-known Kamers-Kronig relation is used. The relation connects the spectral dependence of the real and imaginary parts of the dielectric function [20]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (2)$$

The spectrum of the real $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary $\epsilon_2(\omega)$ parts was calculated using GGA functional. The frequency dependence of ϵ_1 and ϵ_2 calculated for the light wave polarization directions $E \parallel Z$ and $E \perp Z$ are shown in Fig.5. As shown in figure, the dielectric function is characterized

by significant anisotropy, which is determined by the difference in the positions of the bands and their intensities. Also, for the comparison of dielectric function Fig.5 contain its experimentally obtained real and imaginary part reported in [17]. The theoretical dielectric functions are consistent with the experimental. Insignificant deviations can be related to not taking into account indirect transitions. According to group theoretical analysis performed within the dipole approximation [21] the allowed inter band transitions in the center of first Brillouin zone between electronic states (without spin consideration) are following: $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$, $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$, $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_3$, $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_2$ for $E \perp Z$, and $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$, $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_2$, $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_3$ for $E \parallel Z$. As expected, the dielectric function for $E \perp Z$ polarization of light the is more instance than for $E \parallel Z$ polarization. This is confirmed by the larger amount of allowed transitions in Γ point.

From spectral dependence of real and imaginary parts of dielectric functions we can obtain other optical properties also, for instance, a refractive index $n(\omega)$, the coefficient of extinction $k(\omega)$ which are related to each other as follows $N = n + ik$.

In the work, n and k are calculated using following formulas [22]:

$$n = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1}{2}}, \quad k = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1}{2}}. \quad (3)$$

Frequency dependence of refractive index n_i and the extinction coefficient k_i of the Ag_3AsS_3 crystal is presented in Fig.6.

Other parameter that is related to the dielectric function is the absorption coefficient of material α . It is obtained from expression:

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c}, \quad (4)$$

and it indicates the part of lost energy loss due to the passage of the wave through the material.

It can be seen from the figure that the calculated dependence of the absorption coefficient of the crystal is characterized by an increase in α with increasing photon energy, reaching a maximum at an energy of approximately 8.5 eV, followed by a rapid decrease. Also, it is worth noting that the studied crystal has a large value of the absorption coefficient α , which lies within the range of $1-3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. A similar high value was previously obtained for other crystals of group I-III-VI₂, which is also of the order of 10^5 cm^{-1} [23,24].

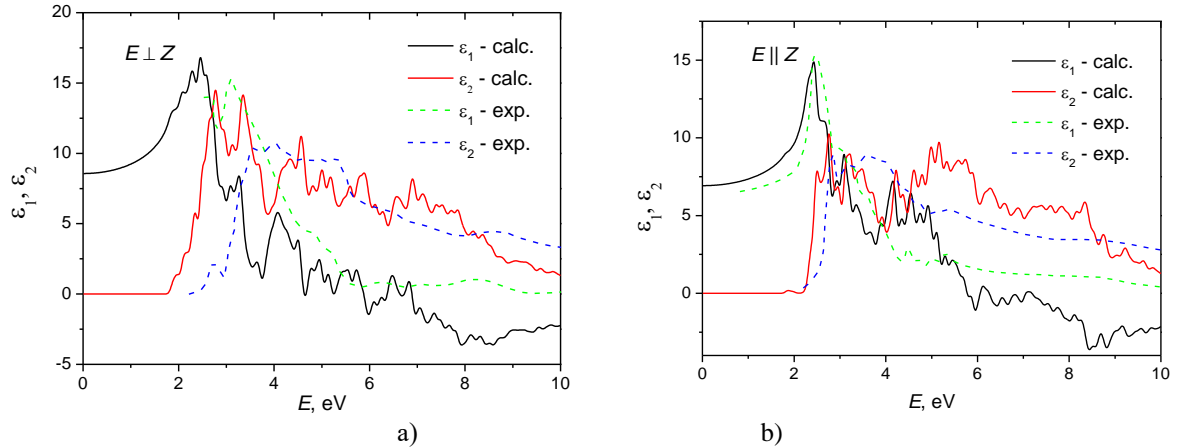


Fig.5. The spectral dependence of the real and imaginary parts of the dielectric function are calculated using the GGA functional for the directions of light polarization (a) $E \perp Z$ and (b) $E \parallel Z$ (experimental data taken from work [16]).

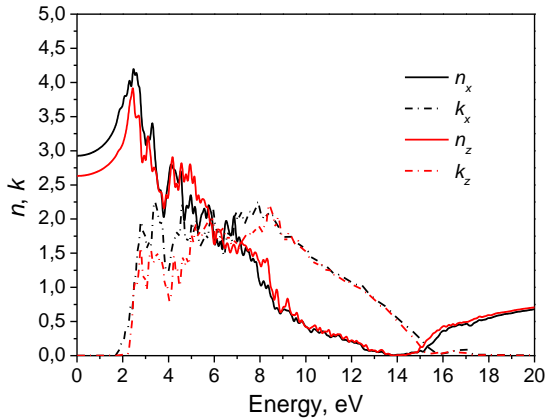


Fig.6. Spectral dependence of the refractive index n and the extinction coefficient k of the Ag_3AsS_3 crystal calculated using the GGA functional.

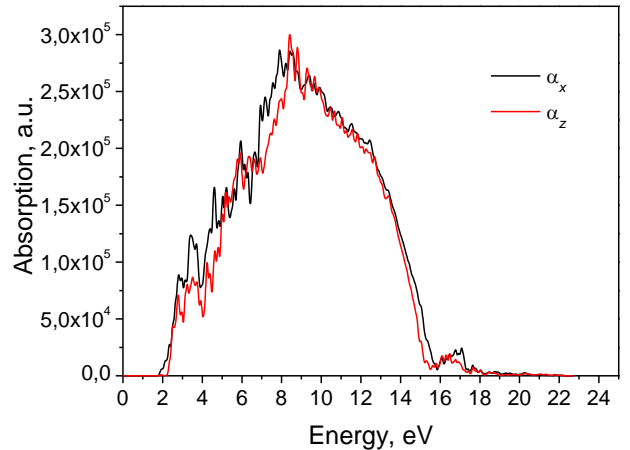


Fig.7. Spectral dependence of absorption coefficient α of the Ag_3AsS_3 crystal for directions $E \perp Z$ and $E \parallel Z$ calculated using the GGA functional.

Conclusions

In the study, the band structure calculation in the points of high symmetry of the first Brillouin zone and along the lines connecting them have been prepared using CASTEP program based on pseudo potential method with basis in the form of plane waves. The calculated and measured parameters of the lattice are correlated well. According to the band structure of the Ag₃AsS₃ crystal that was built using GGA functional method, the band gap is indirect. The calculated value of band gap is $E_g = 1.22$ eV. The experimental value of band gap estimated by Tauc's method is $E_g^{ind} = 2.01$ eV and $E_g^{dir} = 2.17$ eV, respectively. The full and partial density of states $N(E)$ for contributions of individual atoms have been calculated. As a result, the top of the valence band formed by 3p-states of S and the bottom of the conduction band formed by 5s-states of silver and 3p-states of sulfur. A spectral dependences of the optical function has been calculated. Shown a good agreement with the experimental data.

Acknowledgments

This work was supported by the PRELUDIUM 15 program of Polish National Science Center (Grant No. 2018/29/N/ST3/02901).

Rudysh M.Ya. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, senior researcher of the Department of General Physics of Ivan Franko Lviv National University;
Smitiukh O.V. – candidate of chemical sciences, senior laboratory technician of the Department of Chemistry and Technologies, Faculty of Chemistry, Ecology and Pharmacy of Lesya Ukrainka Volyn National University;
Myronchuk G.L. – doctor of physical and mathematical sciences, professor, director of the educational-scientific physical-technological institute of Volyn National University named after Lesya Ukrainka;
Ponedelnyk S.M. – graduate student of Volyn National University named after Lesya Ukrainka;
Marchuk O.V. – candidate of chemical sciences, docent of the Department of Chemistry and Technologies, Faculty of Chemistry, Ecology and Pharmacy of Lesya Ukrainka Volyn National University.

- [1] V.V. Zalamai, A.V. Tiron, I.G. Stamov, S.I. Beril, *Wavelength modulation optical spectra of Ag₃AsS₃ crystals in the energy gap*, *Optical Materials*, 129, 112560 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112560>.
- [2] H. Lin, W.B. Wei, H. Chen, X.T. Wu, Q.L. Zhu, *Rational design of infrared nonlinear optical chalcogenides by chemical substitution*, *Coord. Chem. Rev.* 406, 213150 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213150>.
- [3] Kui Wu, Shilie Pa., *A review on structure-performance relationship toward the optimal design of infrared nonlinear optical materials with balanced performances*, *Coord. Chem. Rev.* 377, 191 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.002>.
- [4] Fei Liang, Lei Kang, Zheshuai Lin, and Yicheng Wu, *Mid-Infrared Nonlinear Optical Materials Based on Metal Chalcogenides: Structure-Property Relationship Cryst.*, *Growth Des.*, 17(4), 2254 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00214>.
- [5] A. Abudurusuli, J. Li, S. Pan, *A review on the recently developed promising infrared nonlinear optical materials*, *Dalt. Trans.* 50, 3155 (2021); <https://doi.org/10.1039/D1DT00054C>.
- [6] V. Kavaliukė, T. Šalkus, A. Kežionis, M.M. Pop, I.P. Studenyak, *Ag₃AsS₃-As₂S₃ composite: Detailed impedance spectroscopy study*, *Solid State Ionics*, 383, 115971 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115971>.
- [7] V. S. Bilanych, R. Yu. Buchuk, K. V. Skubenykh, I. I. Makauz, I. P. Studeniak, *Relaxation Processes in Silver Containing Superionic Composites in the System Ag₃AsS₃-As₂S₃*, *Physics and Chemistry of Solid State*, 13 (3), 625 (2012). Rezhym dostupu: http://nbuv.gov.ua/UJRN/PhKhTT_2012_13_3_12. (In Ukrainian)
- [8] V. A. Bordovsky, N. Yu. Gunia, R. A. Castro, *High-frequency dielectric study of proustite crystals Ag₃AsS₃*, *Journal of Physics: Conference Series*, 572, 012019 (2014); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/572/1/012019>.
- [9] O.V. Smitiukh, O.V. Marchuk, Y.M. Kogut, V.O. Yuhymchuk, N.V. Mazur, G.L. Myronchuk, S.M. Ponedelnyk, O.I. Cherniushok, T.O. Parashchuk, O.Y. Khyzhun, K.T. Wojciechowski, A.O. Fedorchuk, *Effect of rare-earth doping on the structural and optical properties of the Ag₃AsS₃ crystals*, *Optical and Quantum Electronics*, 54:4, 224 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-03542-w>.
- [10] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *First principles methods using CASTEP*, *Z. Kristallogr.* 220, 567 (2005); <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [12] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, *Phys. Rev. B.* 41, 7892 (1990); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [13] J.P. Perdew, A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [14] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, *Phys. Rev. B*, 13, 5188 (1976); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [15] B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method*, *Journal of Computational Physics*, 131, 233 (1997); <https://doi.org/10.1006/jcph.1996.5612>.
- [16] A. Gagor, A. Pawłowski, A. Pietraszko, *Silver transfer in proustite Ag₃AsS₃ at high temperatures: Conductivity and single-crystal X-ray studies*, *J. Solid State Chem.* 182(3), 451 (2009); [DOI:10.1016/j.jssc.2008.11.005](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.11.005).

- [17] Ya.O. Dovgii, I.V. Kityk, *Band Structure and Nonlinear Optical Susceptibilities of Proustite (Ag_3AsS_3)*, Phys. Stat. Sol. (b), 166, 395 (1991); <https://doi.org/10.1002/pssb.2221660208>.
- [18] Marvin J. Weber, *Handbook of optical materials* (CRC Press, 2002).
- [19] Mark Fox, *Optical properties of solids* (Oxford University Press, Oxford (2001)).
- [20] M. Dressel, B. Gompf, D. Faltermeier, A.K. Tripathi, J. Pflaum and M. Schubert, *Kramers-Kronig-consistent optical functions of anisotropic crystals: generalized spectroscopic ellipsometry on pentacene*, Opt.Express 16, 19770- (2008); <https://doi.org/10.1364/OE.16.019770>.
- [21] Ya.O. Dovhyj I.V. Kityk, *The electronic structure and optics of the nonlinear crystals*. 176 p. (Monograph. – Lviv. Svit publisher. 1996).
- [22] Sonali Saha, T.P. Sinha and Abhijiti Mookerjee, *Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric $BaTiO_3$* , Phys. Rev. B 62, 8828 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8828>.
- [23] M.Ya. Rudysh, P.A. Shchepanskyi, A.O. Fedorchuk, M.G. Brik, V.Yo. Stadnyk, G.L. Myronchuk, E.A. Kotomin, M. Piasecki, *Impact of anionic system modification on the desired properties for $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$ solid solutions*, Computational Materials Science, 196, 110553 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110553>.
- [24] M.Ya. Rudysh, M. Piasecki, G.L. Myronchuk, P.A. Shchepanskyi, V.Yo. Stadnyk, O.R. Onufriv, M.G. Brik, *AgGaTe₂ – The thermoelectric and solar cell material: Structure, electronic, optical, elastic and vibrational features*, Infrared Physics and Technology, 111, 103476 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103476>.

М.Я. Рудиш^{1,2,3}, О.В.Смітюх¹, Г.Л. Мирончук¹, С.М.Понедельник¹, О.В. Марчук¹

Зонна структура та оптичні властивості кристалів Ag_3AsS_3

¹Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна, myronchuk.halyna@vnu.edu.ua

²Гуманітарно-природничий університет імені Яна Дугоша в Ченстохові, Ченстохова, Польща

³Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна

У роботі проведено розрахунок зонної структури у точках високої симетрії першої зони Бріллюена і вздовж ліній, що їх з'єднують за допомогою програми CASTEP в якій реалізований псевдо потенціальний метод з базисом у вигляді плоских хвиль. Розраховані значення параметрів ґратки з використанням GGA функціоналів добре узгоджуються з експериментальними даними. Згідно зонної діаграми, побудованої використовуючи GGA метод для кристала Ag_3AsS_3 , заборонена зона є непрямого типу. Розраховане нами значення ширини забороненої зони становить $E_g = 1,22$ еВ. Експериментальне значення ширини забороненої зони оціненої методом Тауца становить $E_g^{ind} = 2,01$ еВ, $E_g^{dir} = 2,17$ еВ.

Розраховано повну та парціальну густини станів $N(E)$ для внесків окремих атомів встановлено, що вершина валентної зони утворена $3p$ -станами сірки, а дно зони провідності утворене $5s$ -станами срібла та $3p$ -станами сірки.

Ключові слова: Ag_3AsS_3 , зонна структура, теорія функціонала густини, оптичні спектри.

N.N. Gadzhieva¹, G.B. Ahmadova², S.Z. Melikova¹, F.G. Asadov¹

X-ray diffractometric study of HDPE/GaAs and HDPE/GaAs<Te> composites

¹*Institute of Radiation Problems of Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan;*

²*Institute of Physics of of Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan
esevincmelikova9513@gmail.com*

High-density polyethylene sheets (HDPE), HDPE/GaAs and HDPE/ GaAs<Te> composites with GaAs and GaAs<Te> semiconductor fillers were studied by X-ray diffractometry at room temperature. The degree of crystallization of these samples was calculated and it was determined that the inclusion of fillers in the polymer matrix (x=1-10% composite) leads to an increase in the degree of crystallization by 1.3-1.4 times. The obtained results are explained by the change of the upper molecular structure of the polymer.

Keywords: high density polyethylene, GaAs, GaAs<Te>, composites, X-ray diffractometry method.

Received 16 November 2022; Accepted 27 January 2023.

Introduction

It is known that the introduction of new fillers leads to the expansion of the possibility of using composite materials. From this point of view, polymer-semiconductor filler polymer composite materials are of special interest [1-3]. The introduction of semiconductor fillers into the polymer matrix leads to changes in its structure and properties. From this aspect, composites based on high-density polyethylene HDPE/GaAs and HDPE/GaAs<Te> semiconductor fillers are important [4,5]. Using these materials as modifying additives for polymers can lead to the production of new composites with different properties. X-ray diffraction (XRD) analysis is the most reliable experimental method for obtaining information about the structure and dynamics of the crystal lattice of solid bodies. It gives a three-dimensional image of macromolecules, which is necessary for understanding the features of structure formation in polymer composites. An important technological application of XRD analysis is the measurement of the degree of crystallinity in polymer composites. This method is considered an ideal analytical method for studying any type of sample. The reviewed article presents the results of X-ray diffractometric analysis of

HDPE/GaAs and HDPE/GaAs<Te> composites.

I. Experimental part

The diffractograms of the primary HDPE, HDPE/xwt.%GaAs and YSPE/x wt.%GaAS<Te> (x=1-10% composite) layers were obtained on a D2 Phaser (Bruker company, Germany) x-ray diffractometer. CuK α source and Ni filters were used during the experiment. The values of the degree of crystallization in the studied samples were calculated by the program. This method allows to monitor structural changes caused by the introduction of microparticles into the composition of the polymer matrix [6].

II. Discussion of results

The diffractogram of the initial HDPE (1) layer is given in figure 1 (a). As can be seen from Figure 1(a), the initial HDPE layers are characterized by a set of reflections: $2\theta=220$ and 240 . The given lines are characteristic lines for HDPE polymer.

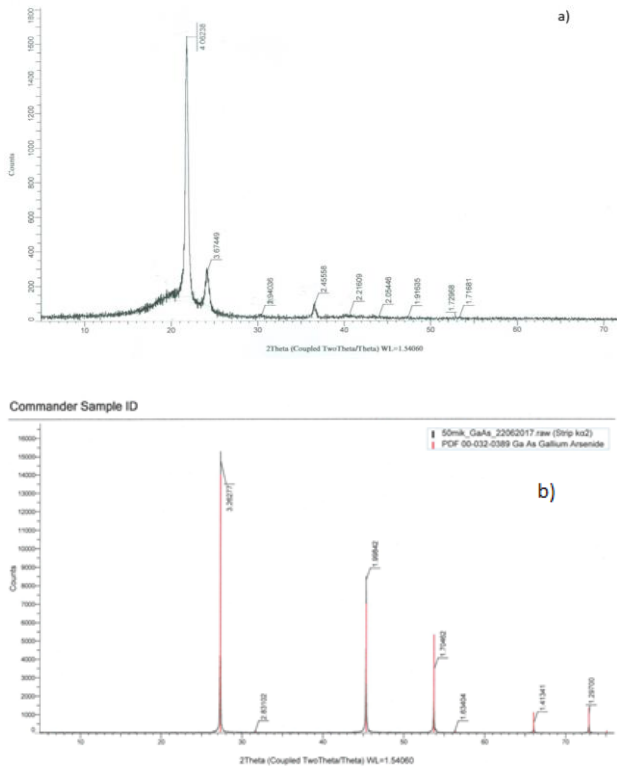


Fig. 1. Diffractograms of HDPE (a) and GaAs (b) samples.

Incorporating 2 wt.% GaAs microparticles into the matrix results in stronger 270 and 450 as well as weaker lines compared to the new 53.50 and 72.50. The observed new lines belong to GaAs (Fig. 1b). When GaAs alloyed with 2 wt.% tellurium is included in the matrix, the same diffraction lines (reflexes) are observed in the diffractogram, they are distributed as in HDPE/GaAs. When the concentration of microparticles included in the composition of the polymer matrix is increased from 2 wt.% to 6 wt.%, the diffraction lines shift (Fig. 2 and 3). The strongest lines are considered to be: $2\theta=27$; 45 and 53.50.

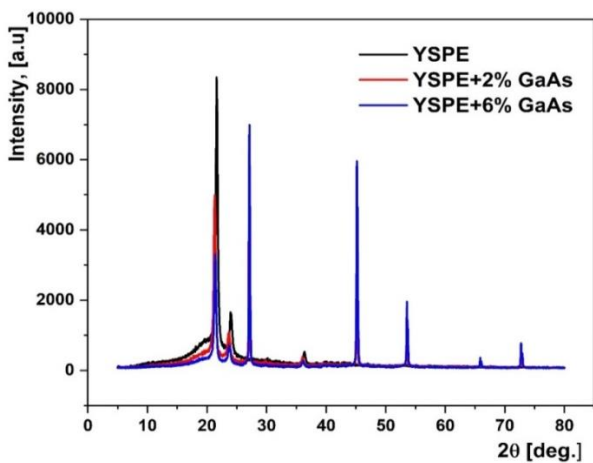


Fig. 2. Comparative diffractograms of HDPE polymer matrix, HDPE/2wt%GaAs and HDPE/6wt%GaAs composites.

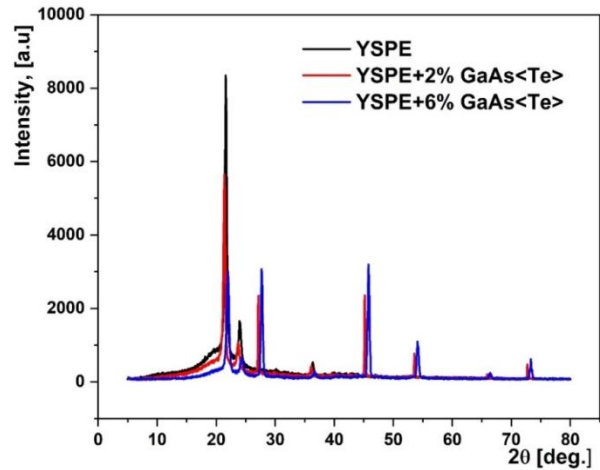


Fig. 3. Comparative diffractograms of HDPE polymer matrix, HDPE/2wt%GaAs<Te> and HDPE/6wt%GaAs<Te> composites.

At this time, a noticeable change in the intensities of the lines of the crystalline phase of HDPE is observed. Based on the data, the degrees of crystallization of the primary HDPE layer, HDPE/GaAs and HDPE/GaAs<Te> composite layers were calculated using a known program. At this time, it was determined that with increasing concentration, the degree of crystallization of HDPE/GaAs composite materials increased by 1.3 times (from 54 to 71.4%) compared to the initial sample, and in HDPE/GaAs<Te> composites by ~1.4 times (from 54 to 73.9%) increases (table).

Table 1.
Crystallization degree values of HDPE, HDPE/wt.%GaAs and HDPE/wt.%GaAs<Te> composites

№	Sample	Crystallization degree,%
1	HDPE	54
2	HDPE/2wt.%GaAs	68,7
3	HDPE/6wt.%GaAs	71,4
4	HDPE/2wt.%GaAs<Te>	70,2
5	HDPE/6wt.%GaAs<Te>	73,9

The observed increase in the degree of crystallization is due to the possibility of a decrease in the size of the crystallites and an increase in their dispersion. The obtained experimental results are in good agreement with the results of Fourier-IR spectroscopic studies [7, 8].

Thus, on the basis of comparative X-ray diffractometric analysis, it was determined that the degree of crystallization of composite layers increases by x=12-16% compared to the degree of crystallization of primary layers. The observed effects are related to the change of the molecular structure and degree of crystallization (K) of the polymer, so that GaAs and GaAs<Te> fillers with a dispersion of 50 μm increase the degree of crystallization in polyethylene composites (these microparticles play a central role in crystallization) and the molecular structure of the polymer. it plays the role of creating a structure in its change. The increase in the degree of crystallization can occur due to the formation of the third transition phase [7].

According to X-ray results, AB (aligned bonds) have a three-dimensional structure with a periodicity of $\lambda=50-60$ nm [4]. AB is an integral part of highly oriented PE. For HDPE fibers, the quantity λ corresponds to the length of the trans-sequences in the crystalline region of the lamellae. Apparently, the concentration of 2-6 wt.% of GaAs microparticles and 2-8 wt.% of GaAs<Te> microparticles in HDPE leads to an increase in the amount of AB in the transitional crystalline layer of HDPE. This is due to the fact that at these concentrations GaAs and GaAs<Te> microparticles act as centers of additional crystallization. When the concentration of microparticles of fillers in HDPE increases, the sizes of clusters become larger than the values of periodicity.

Conclusion

Pure HDPE, GaAs, GaAs<Te>, HDPE/GaAs and HDPE/ GaAs<Te> composites with semiconductor filler were studied by diffractometry method. Crystallization degrees of these samples were calculated. It was determined that the inclusion of fillers in the polymer matrix leads to an increase in the degree of crystallization. This increase is related to the change of the upper molecular structure of the polymer.

Gadzhieva N.N. – Dr.S., Assoc. Professor;
Ahmadova G.B. – Ph.D. Doctoral student;
Melikova S.Z. – Ph.D in Physics, Assoc.Professor;
Asadov F.G. – Ph.D in Physics.

- [1] O.E.Gouda, A.S.Haiba, *Measurements of dielectrics of High Density Polyethylene-Nanocomposites*, Measurement, 134, p.624 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.10.029>.
- [2] R.Hsissou, R.Seghiri, Z.Benzekri, *Polymer composite materials: A comprehensive review*, Composite Structures, 262, 113640 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.
- [3] Q.E.Efendiyev, N.N. Gadzhieva, T.M. İlyaslı, R.F.Abbasova, F.F.Yaxyaev, *Structure of Polyethylene Films Containing Copper Nanoparticles*, Journal of Applied Spectroscopy, 73(3), 462 (2006); <https://doi.org/10.1007/s10812-006-0101-5>.
- [4] A.M. Magerramov, Structural and radiation modified electret, piezoelectric properties of polymer composites. Baku, "Elm", 323 (2001).
- [5] E.M.Godzhaev, A.M.Magerramov, S.S.Osmanova, M.A.Nuriev, E.A.Allakhyarov, *Charge state of compositions based on polyethylene with semiconductor filler TeInSe*, Electronic processing of materials, 2, 84 (2007).
- [6] Zhiyong Wei, Ping Song, *Chapter 14 - Crystallization Behavior of Semicrystalline Polymers in the Presence of Nucleation Agent*, Crystallization in Multiphase Polymer Systems, 433 (2018); <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809453-2.00014-1>.
- [7] M.I.Aliev, N.N. Gadzhieva, G.B.Ahmadova, *Fourier-IR study of the high-density polyethylene composites with semiconductor fillers GaAs and GaAs<Te>*, International Journal of Composite Materials, 1), 1 (2014); <https://doi.org/10.5923/j.cmaterials.20140401.01>.
- [8] M.I.Aliyev, N.N.Gadzhieva, G.B.Akhmedova, *Optical absorption spectra of high-density polyethylene composite films with semiconductor fillers GaAs and GaAs<Te>*, Transactions of Azerbaijan National Academy of Sciences (physics and astronomy), 34(2), 43 (2014).

Н.Н. Гаджієва¹, Г.Б. Ахмадова², С.З.Мелікова¹, Ф.Г. Асадов¹

Рентгенівське дифрактометричне дослідження композитів HDPE/GaAs та HDPE/GaAs<Te>

¹Інститут радіаційних проблем Міністерства науки і освіти Азербайджанської Республіки, Баку, Азербайджан

²Інститут фізики Міністерства науки і освіти Азербайджанської Республіки, Баку, Азербайджан,
esevincmelikova9513@gmail.com

Листи поліетилену високої щільності (HDPE), композити HDPE/GaAs і HDPE/ GaAs<Te> з напівпровідниковими наповнювачами GaAs і GaAs<Te> досліджували методом рентгенівської дифрактометрії при кімнатній температурі. Розраховано ступінь кристалізації цих зразків і встановлено, що включення до полімерної матриці наповнювачів (x=1-10% складу) призводить до збільшення ступеня кристалізації в 1,3-1,4 рази. Отримані результати пояснюються зміною високої молекулярної структури полімеру.

Ключові слова: поліетилен високої щільності, GaAs, GaAs<Te>, композити, метод рентгенівської дифрактометрії.

Muhsin J. Jweeg¹, Emad K. Njim², Orhan S. Abdullah³, Mohsin A. Al-Shammari⁴,
Muhannad Al-Waily⁵, Sadeq H. Bakhy³

Free Vibration Analysis of Composite Cylindrical Shell Reinforced with Silicon Nano-Particles: Analytical and FEM Approach

¹*Al-Farahidi University, College of Technical Engineering, Iraq*

²*Ministry of Industry and Minerals, State Company for Rubber and Tires Industries, Iraq, emad.njim@gmail.com*

³*Mechanical Engineering Department, University of Technology, Iraq*

⁴*University of Baghdad, College of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Iraq*

⁵*Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kufa, Iraq*

Previous research presented the effect of nanomaterials on the mechanical properties of composite materials with various volume fraction effects; in addition, their research presented the effect of nanomaterials on the same mechanical characteristics for a composite plate structure, such as vibration and thermal buckling behavior. Therefore, since the use of shell structures is for large applications, it is necessary to investigate the modification of the vibration characteristics of its design with the effect of nanomaterials and study the influence of other reinforced nanoparticle types on its features. Therefore, in this work, silicon nanoparticles were selected to investigate their effect on the vibration behavior of a shell structure. As a result, this work included studying the vibration behavior by testing the shell structure with a vibration test machine. In addition, after manufacturing the composite material shell with various silicon volume fractions, the mechanical properties were evaluated. In addition, the finite element technique with the Ansys program was used to assess and compare the vibration behavior of the shell structure using the numerical technique. The comparison of the results gave an acceptable percentage error not exceeding 10.93%. Finally, the results evaluated showed that the modification with silicon nanomaterials gave very good results since the nanomaterials improved about 65% of the shell's mechanical properties and vibration characteristics.

Keywords: Shell Vibration, Silica Nano, Silica Shell Vibration, Composite Shell, and Nano Composite.

Received 14 July 2022; accepted 23 January 2023.

Introduction

The composite materials investigation in previous years in different applications was due to the high strength to weight ratio; therefore, this investigation for composite materials being modified for mechanical properties for composite materials by reinforcement with different fibers, and then modified for composite by reinforcement with varying concentrations of powder, [1-3]. Then, the investigated different composite materials structures are as a beam, plate, and other facilities with various applications, such as the vibration of the plate with different parameters, [4-5], buckling for a plate with multiple parameters, [6-8], stress analysis for other

structures, fatigue characterization with different applications, [9], and prosthetic and orthotics structures. Thus, due to the impartment for composite materials and application, then it was necessary to investigate the modification of the composite materials with reinforcement by nanoparticle materials since this modification with the composite materials leads to an increase in the material mechanical properties with a high value and with a low increasing for the weight of the material, [10-11]. Therefore, one application for composite materials was for a shell structure under vibration behavior due to impartment for shell structure. So, different nanomaterials can be used to modify the mechanical properties of materials. Then one of the

impairment materials can be used with silica nanoparticle materials since these materials give high modifications and change the structure's dynamic behavior. Also, due to impairment for shell structure, then, work in this paper is to modify the dynamic behavior of shell structure by reinforcement with silica nanomaterials.

Therefore, many researchers studied the dynamic behavior of shell structure with different techniques and parameters effect, as mentioned below. A. A. Hamzah et al. [12] investigated the effect of thermal load on the dynamic characteristics of a cylindrical structure by using the finite element technique.

In 2019, a semi-analytical method was used by Fuzhen Pang et al. [13] to study the vibration characterization of composite laminated cylindrical and spherical shells. Then, in 2019, Haichao Li et al. [14] investigated free vibration analysis of combined spherical and cylindrical shells with non-uniform thickness based on the Ritz method using a semi-analytical solution. Also, in 2019, Zhaoye Qin et al. [15] studied analytically the dynamic model for vibration analysis of a cylindrical shell structure made of functionally graded materials with arbitrary boundary conditions. The Rayleigh-Ritz method was used, and the vibration response of a cylindrical shell based on geometric parameters, the volume fraction of carbon nanotubes, and boundary conditions were also evaluated. M. Azmi et al. [16] studied the effect of SiO₂ nanomaterials on the dynamic response by using an analytical model. Thus, this investigation included determining the dynamic behavior for the column with various nanomaterials amounts; in addition, this study involved the dynamic analysis for different supported columns. The column's dynamic behavior was calculated under the blast load applied. Xiao Li [17] examined the stability conditions of composite laminated nonlinear cylindrical shells under periodic axial loads and a hygrothermal environment. Using experimental, numerical, and analytical techniques, M. Zarei et al. In [18] investigated the vibrational characteristics of joined stiffened conical-cylindrical composite shells.

Kwanghun Kim et al. [19] analyzed the natural frequencies and mode shapes of the coupled laminated composite elliptical-cylindrical-elliptical shells with elastic boundary conditions using the finite element method (FEM). Finally, Giuseppe Sciascia et al. [20] used a multi-domain Ritz method and FEM for investigating vibration characteristics and dynamic instability analysis of stiffness laminated composite shell structures.

A review of studies shows that many researches have been done on static and dynamic behavior for a shell structure with different reinforcement fibers and nanomaterials effect. But, they did not study the impact of Silica nanomaterials reinforcement on the composite shell structure. Therefore, the main aim of this paper is to investigate the effects of different volume fractions for Silica nanoparticle materials on the natural frequency and deformation of a composite shell structure, combined with the unidirectional fiber and epoxy resin materials. The present research includes an experimental technique used to manufacture a composite shell with nanoparticle materials and then a tensile test and vibration rig to calculate the composite material shell's mechanical properties and natural frequency with the nano effect. The

numerical technique will be used to compare the natural frequency results for given agreement with the experimental results and determine the deformation of the shell structure with the nano effect.

I. Experimental Work

The experimental work included using a vibration rig with a vibration machine to measure the natural frequency of a cantilever shell cylinder with various nano silicon volume fractions. Where the experimental work was divided into three parts; firstly, manufacturing the shell cylinder samples with various nanomaterials volume fractions, using nano volume fractions from 0 to 2.5%, secondly, calculating the mechanical properties for the composite materials manufactured with the nanoparticle effect, and finally, calculating the vibration characterization (natural frequency) for the shell structure sample.

1.1. Manufacturing of Samples

The manufacturing of nanocomposite samples included two parts; firstly, samples for tensile test, as shown in Fig. 1, according to the ASTM stander (D3039/D03039M), [21], as shown in Fig. 2 (with sample width=15 mm, overall length = 250 mm, thickness =1 mm, tab length =56 mm, tab thickness =1.5 mm and tab bevel angle =7° or 90°), for fiber direction (0° and 90°), and secondly, the shell samples, as shown in Fig. 3, with dimensions (shell length= 30 cm, shell diameter = 15 cm, and shell thichness = 4 mm). Nanosilica (purity = 99%, particle size = 10–30 nm, surface area = 30–60 m²/gm), obtained from Skyspring Nanomaterials, Inc., is introduced into the matrix. All tensile and shell manufactured samples were made with different volume fractions for nano silicon materials as (0, 0.5, 1, 1.5, 2, and 2.5%) . In addition, the reinforcement fiber used for manufacturing the composite materials was unidirectional glass fiber with (30% reinforcement fiber volume fraction and (70% decrease with nano additive) epoxy resin material. Then, the manufacturing of the composite material samples (tensile and shell samples) combined the epoxy resin material with the nano silicon materials to produce a composite matrix using an ultrasonic machine and then reinforced the composite matrix with a unidirectional glass fiber material.

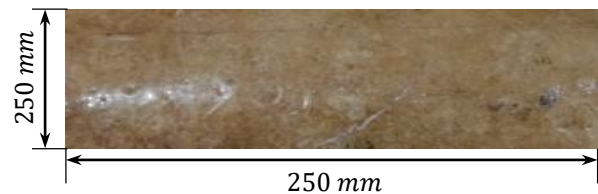


Fig. 1. Composite Tensile Sample.

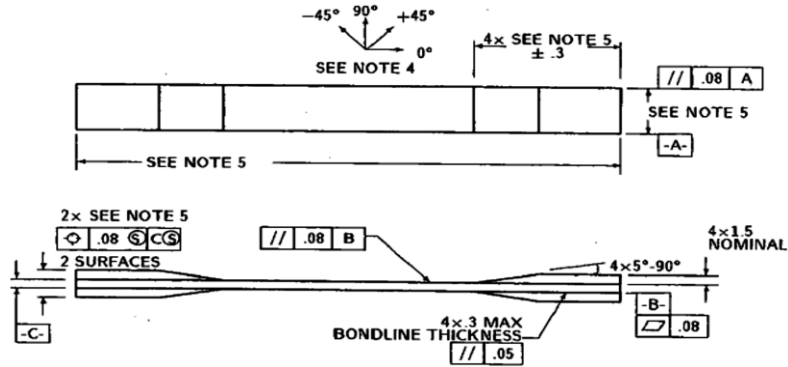


Fig. 2. ASTM (D3039/D03039M), Tensile Sample Drawing.

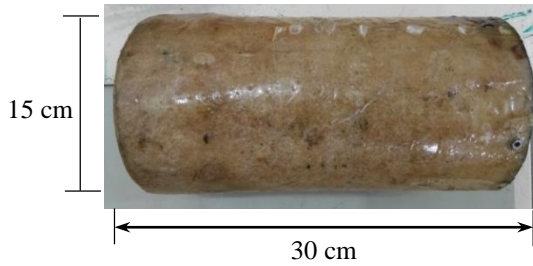


Fig. 3. Shell Composite Structure.

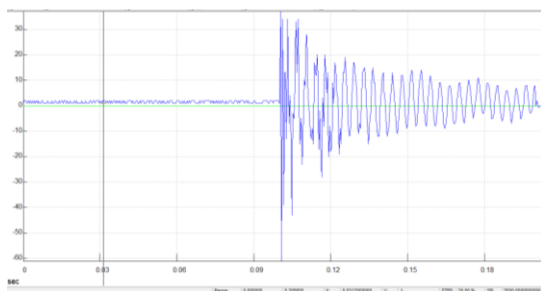
1.2. Mechanical Properties Testing

The mechanical properties testing included calculating the modulus of elasticity for composite materials with and without a nano particles effect. The tensile samples are presented in Fig. 1 to test five models for each volume fraction of nanoparticle effect and then calculate the average value for composite materials, as shown in Table 1. Also, the tensile test was done by using a universal tensile test machine. Therefore, the mechanical properties determined by the experimental work can be used as a numerical technique to obtain the mechanical behavior of the shell structure.

Table 1.

Mechanical Properties for Composite Materials with Different Silica Nanoparticle Volume Fractions

No.	Nano Volume Fraction (%)	Modulus of Elasticity E_1 (GPa)	Modulus of Elasticity E_2 (GPa)
1	0	12.6	3.3
2	0.5	13.3	4.1
3	1	15.9	5.6
4	1.5	17.5	7.3
5	2	18.9	9.2
6	2.5	21.4	11.1



(a) Vibration Signal

1.3. Vibration Characterization Measurement

The vibration testing included using the vibration test rig shown in Fig. 4 to calculate the natural frequency for the shell structure, shown in Fig. 4, with various Nanoparticle volume fractions. The vibration test rig consists of the following parts: structure rig accelerometer, amplifier, oscilloscope, and impact hammer [22]. The natural frequency was calculated by impacting the shell sample using an impact hammer and then reading the voltage signal using (an oscilloscope). Then, the natural frequency was calculated using FFT, using the SIGVIEW program, as shown in Fig. 5.

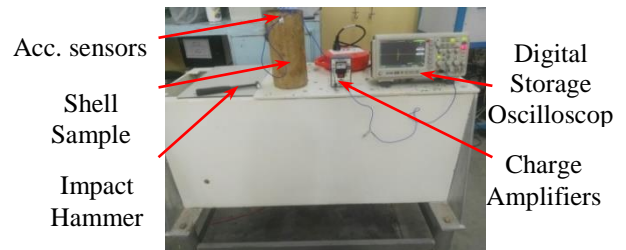
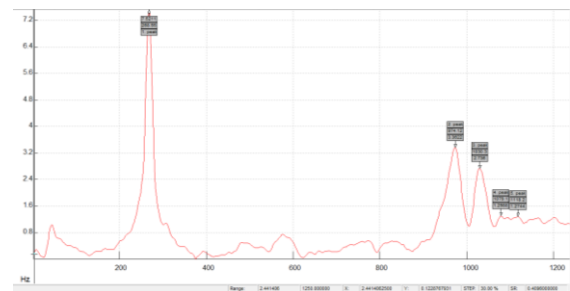


Fig. 4. Vibration test-rig.

II. Finite Element Technique

The numerical technique is an approximate solution for the engineering problem with accepted error, and it can be applied to the static and dynamic behavior of a structure with different boundary conditions [23-24]. A numerical technique used in this work comprised using finite element technique using Ansys program Version 15. The Ansys code needed first select the best element type required for the case applied, input the mechanical properties of the structure calculated from the experimental technique, mesh the structure by section for



(b) FFT Signal

Fig. 5. Sigview Analysis of Signal Vibration.

the best number of elements, depending on the mesh generation technique, and finally calculating the required output for the problem [25-26]. So, the output of this work included calculating the natural frequency and deformation of the composite shell structure, supported as a cantilever, with different silica nanoparticle volume fractions. In addition, a comparison of the numerical natural frequency with the experimental results was made to obtain agreement for the results calculated.

Therefore, the best element can be used for the dynamic analysis of the shell structure is (Shell element with eight nodes and 5 degrees for each node), as shown in Fig. 6, where this element has the global displacement structure that can be listed as,

$$\{U\} = \begin{Bmatrix} u \\ v \\ w \end{Bmatrix} \quad (1)$$

And the local displacement is,

$$\{q\}_i = \begin{Bmatrix} u \\ v \\ w \\ \alpha \\ \beta \end{Bmatrix}_i \quad \text{for } (i = 1, \dots, 8) \quad (2)$$

Therefore, the global displacement can be calculated from the local displacement as:

$$\begin{Bmatrix} u \\ v \\ w \end{Bmatrix} = \sum_{i=1}^8 N_i \begin{Bmatrix} u \\ v \\ w \end{Bmatrix}_i + \sum_{i=1}^8 N_i \zeta \frac{h_i}{2} \mu_i \begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \end{Bmatrix}_i \quad (3)$$

Where, N_i is the shape function, and μ_i can be calculated from

$$\mu_i = \begin{bmatrix} -l_{2i} & l_{1i} \\ -m_{2i} & m_{1i} \\ -n_{2i} & n_{1i} \end{bmatrix} \quad (4)$$

Then, displacement for shell element can be determined by using Eqs. 1 to 4 as:

$$\begin{Bmatrix} u_{,x} \\ u_{,y} \\ u_{,z} \\ v_{,x} \\ v_{,y} \\ v_{,z} \\ w_{,x} \\ w_{,y} \\ w_{,z} \end{Bmatrix} = \sum_{i=1}^8 \begin{bmatrix} a_i & 0 & 0 & -d_i l_{2i} & d_i l_{1i} \\ b_i & 0 & 0 & -e_i l_{2i} & e_i l_{1i} \\ c_i & 0 & 0 & -g_i l_{2i} & g_i l_{1i} \\ 0 & a_i & 0 & -d_i m_{2i} & d_i m_{1i} \\ 0 & b_i & 0 & -e_i m_{2i} & e_i m_{1i} \\ 0 & c_i & 0 & -g_i m_{2i} & g_i m_{1i} \\ 0 & 0 & a_i & -d_i n_{2i} & d_i n_{1i} \\ 0 & 0 & b_i & -e_i n_{2i} & e_i n_{1i} \\ 0 & 0 & c_i & -g_i n_{2i} & g_i n_{1i} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} u \\ v \\ w \\ \alpha \\ \beta \end{Bmatrix}_i \quad (5)$$

Where,

$$\begin{aligned} a_i &= J_{11} N_{i,\zeta} + J_{12} N_{i,\eta} \\ b_i &= J_{21} N_{i,\zeta} + J_{22} N_{i,\eta} \\ c_i &= J_{31} N_{i,\zeta} + J_{32} N_{i,\eta} \\ d_i &= \frac{h_i}{2} (a_i \zeta + J_{13} N_i) \\ e_i &= \frac{h_i}{2} (b_i \zeta + J_{23} N_i) \\ g_i &= \frac{h_i}{2} (c_i \zeta + J_{33} N_i) \end{aligned}$$

Then, by using the strain energy method and using Eq. 5, one can calculate the stiffness matrix as:

$$[K] = \int_{Vol.} [B]^T [D] [B] dV \quad (6)$$

Where,

$$[B]_i = \begin{bmatrix} a_i & 0 & 0 & -d_i l_{2i} & -d_i l_{1i} \\ 0 & b_i & 0 & -e_i m_{2i} & -e_i m_{1i} \\ 0 & 0 & c_i & -g_i n_{2i} & -g_i n_{1i} \\ b_i & a_i & 0 & -(e_i l_{2i} + d_i m_{2i}) & (e_i l_{1i} + d_i m_{1i}) \\ 0 & c_i & b_i & -(g_i m_{2i} + e_i n_{2i}) & (g_i m_{1i} + e_i n_{1i}) \\ c_i & 0 & a_i & -(d_i n_{2i} + g_i l_{2i}) & (d_i n_{1i} + g_i l_{1i}) \end{bmatrix}$$

And, $[D]$ is the rigidity stiffness matrix.

Also, the mass matrix can be calculated as:

$$[M] = \int_V \rho [N]^T [N] dV \quad (7)$$

After this, the natural frequency of the shell structure can be calculated by solution for the general equation for motion by eigenvalue technique as:

$$[M]\{\ddot{U}\} + [K]\{U\} = 0 \quad (8)$$

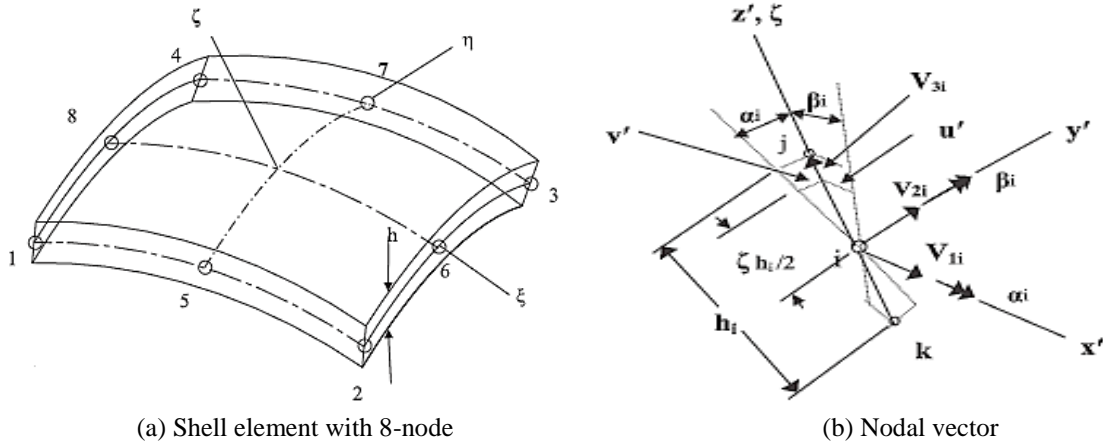


Fig. 6. Element Type used for the Shell Structure

III. Results and Discussion

The present work results include investigating the modification of vibration characterizations for a shell structure using the effect of silica nanoparticle materials made of composite materials combined with resin and unidirectional glass fiber. This work included using experimental and numerical techniques to calculate the

results required. Thus, the experimental results showed the effect of different volume fractions of nanoparticles on the natural frequency of the composite shell structure, supported as a cantilever, as shown in Fig. 7. Also, the numerical technique used comprised calculating the natural frequency of the shell tested in the experimental methods and then comparing the results calculated by the experimental measurements, as presented in Fig. 8. In

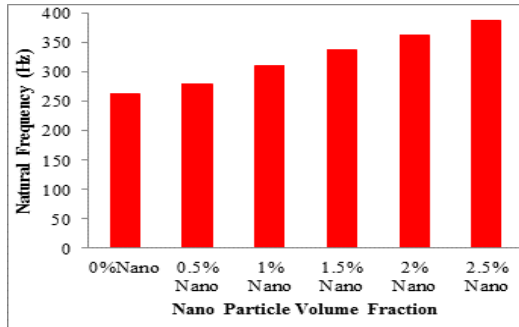


Fig. 7. Natural Frequency for Shell Cylinder with Different Nano Volume Fractions.

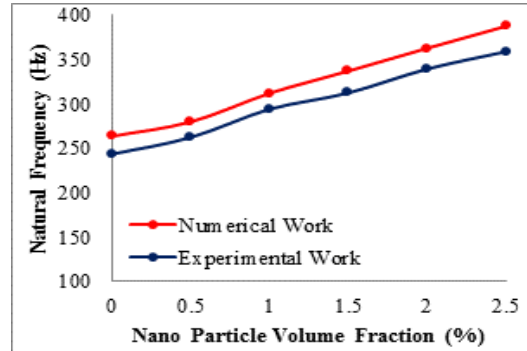
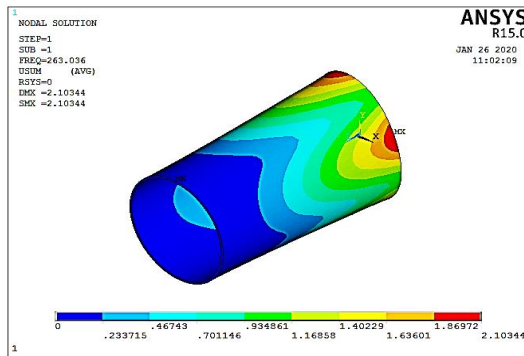
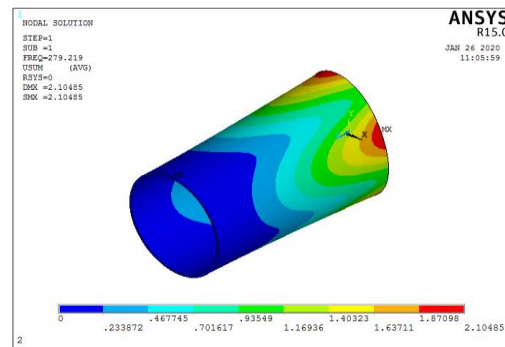


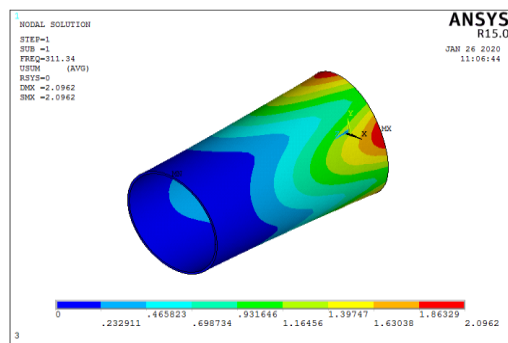
Fig. 8. Comparison between Experimental and Numerical Natural Frequency Results.



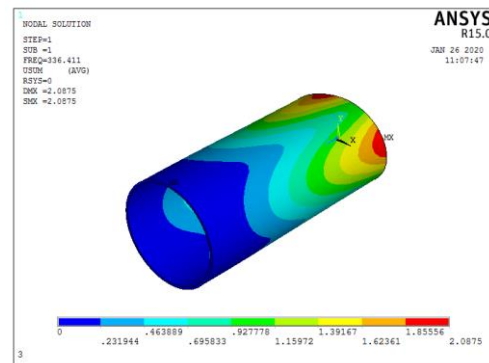
(a) 0% Nano Volume Fraction



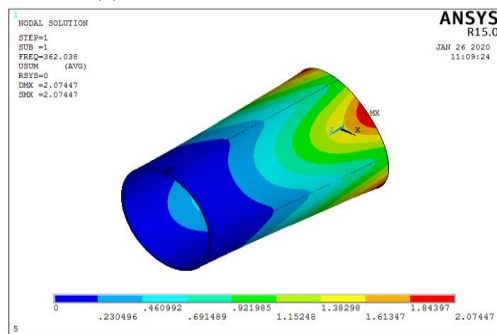
(b) 0.5% Nano Volume Fraction



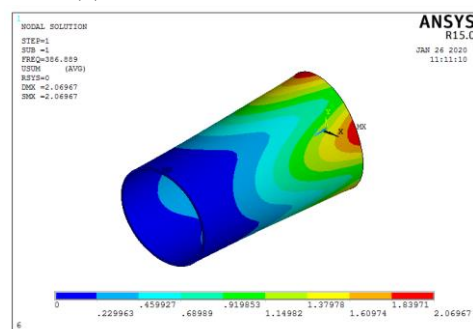
(c) 1% Nano Volume Fraction



(d) 1.5% Nano Volume Fraction



(e) 2% Nano Volume Fraction



(f) 2.5% Nano Volume Fraction

Fig. 9. Deformation for Shell Structure with Various Nanoparticle Reinforcement Volume Fractions.

addition, the numerical technique also included calculating the deformation of the shell structure, with the effect of nanoparticle reinforcement, as in Fig. 9.

Then, from the figures presented, it can be seen that the natural frequency for the shell structure increased with the high values by reinforcing the composite materials using silica nanoparticle materials. In addition, due to increasing the natural frequency, it was found that the deformation stress of the shell decreased with increasing the volume fraction of nanoparticles. As demonstrated in the results recorded in Table 1, the increase in the dynamic response of the shell was caused by the rise in the effective mechanical properties values of the composite materials of the shell structure owing to reinforcement with nanoparticle materials.

Conclusions

In this work, experimental techniques were presented to show the effect of the silica nanoparticle materials on the natural frequency of shell structure. In addition, numerical work was introduced to obtain the agreement for the experimental work by comparing the numerical results of the natural frequency with the experimental results evaluated. Thus, from the current work, the following important conclusions can be drawn:

The experimental work was a perfect technique that can be used to manufacture the composite materials and the shell structure and determine the mechanical properties of the composite materials and the vibration behavior of composite shell structure, with various nano

volume fraction effects.

The comparison between experimental and numerical results for natural frequency gave a good accepting error with a maximum discrepancy that did not exceed (10.93%).

The addition of silica nanoparticle materials improves the mechanical properties (strength and modulus of elasticity) of the entire composite material structure. A nanomaterial-reinforced composite shell structure exhibits extremely high dynamic modifications. A higher nanomaterial volume fraction increases the natural frequency of shell structures.

Due to the modified mechanical properties and dynamic behavior of the composite materials with the reinforcement by silica nanoparticles, the deformation of the shell structure was decreased by increasing the nanoparticle materials.

In future work, it is recommended to examine how nanoparticle sizes and types affect the mechanical performance of cylinders reinforced with nanoparticles.

Muhsin J. Jweeg – Prof. Dr. (Applied Mechanics);
Emad Kadum Njim – PhD, senior researcher (Applied Mechanics);
Orhan S. Abdullah – PhD, Lecturer (Applied Mechanics);
Mohsin Abdullah Al-Shammari– Prof. Dr. (Applied Mechanics);
Muhannad Al-Waily – Prof. Dr. (Applied Mechanics);
Sadeq H. Bakhy – Prof. Dr. (Applied Mechanics).

- [1] K. N. Emad, H. S. Bakhy, and M. Al-Waily, *Analytical and Numerical Investigation of Buckling Behavior of Functionally Graded Sandwich Plate with Porous Core*, Journal of Applied Science and Engineering, 25(2), 339 (2022).
- [2] G.Lin, F. Li, Q. Zhang, P. Chen, W. Sun, I. Saikov, V. Shcherbakov, & M. Alymov, *Dynamic instability of fiber composite cylindrical shell with metal liner subjected to internal pulse loading*, Composite Structures, 280, (2022); <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114906>.
- [3] A. Melaibari, A.A. Daikh, M. Basha, A. Wagih, R. Othman, K.H. Almitani, M.A. Hamed, A. Abdelrahman, M.A. Eltahir, *A Dynamic Analysis of Randomly Oriented Functionally Graded Carbon Nanotubes/Fiber-Reinforced Composite Laminated Shells with Different Geometries*, Mathematics, 10, 408, (2022); <https://doi.org/10.3390/math10030408>.
- [4] M. Q. Wu, W. Zhang, & Y. Niu, *Experimental and numerical studies on nonlinear vibrations and dynamic snap-through phenomena of bistable asymmetric composite laminated shallow shell under center foundation excitation*, European Journal of Mechanics - A/Solids, 89, 2021; <https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2021.104303>.
- [5] H. Bisheh, N.Wu, & T. Rabczuk, *Free vibration analysis of smart laminated carbon nanotube-reinforced composite cylindrical shells with various boundary conditions in hygrothermal environments*, Thin-Walled Structures 149, 106500 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.tws.2019.106500>.
- [6] Thakur, S. Nath & C. Ray, *Static and free vibration analyses of moderately thick hyperbolic paraboloidal cross ply laminated composite shell structure*, Structures, 32, 876 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2021.03.066>.
- [7] X. Miao, C. Li, & Y. Jiang, *Free vibration analysis of metal-ceramic matrix composite laminated cylindrical shell reinforced by CNTs*, Composite Structures, 260, (2021); <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.113262>.
- [8] A. Talezadehlari, *Free vibration analysis of perforated composite cylindrical shell and panel using multi-domain generalized differential quadrature (GDQ) method*, Composite Structures, 287, 115337 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115337>.
- [9] Y. Zhang, & D. Shi, *Vibration analysis of laminated composite coupled double cylindrical shell-annular-rectangular plate system*, Composite Structures, 281, (2022); <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.115020>.
- [10] E. Sobhani, A. R. Masoodi, & A. R. Ahmadi-Pari, *Vibration of FG-CNT and FG-GNP sandwich composite coupled Conical-Cylindrical-Conical shell*, Composite Structures, 273, (2021); <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114281>.
- [11] C. Guo, T. Liu, Q. Wang, B. Qin, & A. Wang, *A unified strong spectral Tchebychev solution for predicting the free*

- vibration characteristics of cylindrical shells with stepped-thickness and internal–external stiffeners*, Thin-Walled Structures, 168, (2021); <https://doi.org/10.1016/j.tws.2021.108307>.
- [12] A. A. Hamzah, H. K. Jobair, O. I. Abdullah, E. T. Hashim, & L. A. Sabri, *An investigation of dynamic behavior of the cylindrical shells under thermal effect*, In Case Studies in Thermal Engineering, 12, 537 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.csite.2018.07.007>.
- [13] H. Li, G. Cong, L. Li, F. Pang, & J. Lang., *A semi analytical solution for free vibration analysis of combined spherical and cylindrical shells with non-uniform thickness based on Ritz method*, Thin-Walled Structures, 145, (2019); <https://doi.org/10.1016/j.tws.2019.106443>.
- [14] H. Li, F. Pang, X. Miao, S. Gao, & F. Liu, *A semi analytical method for free vibration analysis of composite laminated cylindrical and spherical shells with complex boundary conditions*, Thin-Walled Structures, 136, 200 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.tws.2018.12.009>.
- [15] Z. Qin, X. Pang, B. Safaei, & F. Chu, *Free vibration analysis of rotating functionally graded CNT reinforced composite cylindrical shells with arbitrary boundary conditions*, Composite Structures, 220, 847 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.04.046>.
- [16] M. Azmi, R. Kolahchi, M.R. Bidgoli, *Dynamic analysis of concrete column reinforced with Sio2 nanoparticles subjected to blast load*, Advances in Concrete Construction, 7(1), 51 (2019).
- [17] Li Xiao, *Parametric resonances of rotating composite laminated nonlinear cylindrical shells under periodic axial loads and hygrothermal environment*, Composite Structures, 255, (2021); <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112887>.
- [18] M. Zarei, G.H. Rahimi, M. Hemmatnezhad, *On the free vibrations of joined grid-stiffened composite conical-cylindrical shells*, Thin-Walled Structures, 161, (2021); <https://doi.org/10.1016/j.tws.2021.107465>.
- [19] K. Kim, Y. Jon, K. An, S. Kwak, & Y. Han, *A solution method for free vibration analysis of coupled laminated composite elliptical-cylindrical-elliptical shell with elastic boundary conditions*, Journal of Ocean Engineering and Science, 7(2), 112 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.joes.2021.07.005>.
- [20] G. Sciascia, V. Oliveri, & P. M. Weaver, *Dynamic analysis of prestressed variable stiffness composite shell structures*, Thin-Walled Structures, 175, (2022); <https://doi.org/10.1016/j.tws.2022.109193>.
- [21] D3039/D3039M, *Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials*, ASTM International, (2000)
- [22] E. Njim, S.Bakhi, & M.Al-Waily, *Free vibration analysis of imperfect functionally graded sandwich plates: analytical and experimental investigation*, Archives of Materials Science and Engineering, 111/2 49 (2021); <https://doi.org/10.5604/01.3001.0015.5805>.
- [23] S. E. Sadiq, M. J. Jweeg, and S. H. Bakhy, *Strength analysis of aircraft sandwich structure with a honeycomb core: Theoretical and Experimental Approaches*, Engineering and Technology Journal, 39, 153 (2021).
- [24] J. Jweeg, M., I. Mohammed, A., & S. Jabbar, M., *Investigation of Thickness Distribution Variation in Deep Drawing of Conical Steel Products*, Engineering and Technology Journal, 39, 4A, 586 (2021); <https://doi.org/10.30684/etj.v39i4A.1908>
- [25] E. Njim, S. Bakhi, & M. Al-Waily, *Experimental and Numerical Flexural Properties of Sandwich Structure with Functionally Graded Porous Materials*, Engineering and Technology Journal, 40, 1, 137 (2022); <https://doi.org/10.30684/etj.v40i1.2184>.
- [26] E. Njim, S. Bakhi, & M. Al-Waily, *Experimental and numerical flexural analysis of porous functionally graded beams reinforced by (Al/Al₂O₃) nanoparticles*, International Journal of Nanoelectronics and Materials, 15(2), 91 (2022).

М.Дж. Джвіг¹, Е.К. Нжім², О.С. Абдулла³, М.А. Аль-Шаммарі⁴,
М. Аль-Вайлі⁵, С.Х. Бахі³

Аналіз вільних коливань композитної циліндричної оболонки, армованої кремнієвими наночастинками: аналітичне та FEM наближення

¹Університет Аль-Фарахіді, Технічний інженерний коледж, Ірак;

²Міністерство промисловості та корисних копалин, Державна компанія гумової та шинної промисловості, Ірак,
emad.njim@gmail.com;

³Факультет машинобудування, Технологічний університет, Ірак;

⁴Інженерний коледж Багдадського університету, факультет машинобудування, Ірак;

⁵Кафедра машинобудування, інженерний факультет, Університет Куфи, Ірак

Попередні дослідження показали вплив наноматеріалів на механічні властивості композитних матеріалів з ефектами різних фракцій по об'єму; крім того, дослідження продемонстрували вплив наноматеріалів на такі механічні характеристики композитної пластинчастої структури, як коливання та термічна поведінка. Таким чином, механічні властивості та поведінка модифікуються на високі значення за рахунок зміщення з низькою кількістю для наноматеріалів, яка не перевищує приблизно (3%). Завдання дослідження є встановлення модифікації вібраційних характеристик конструкції з ефектом наноматеріалів і вивчення впливу інших типів армованих наночастинок на характеристики. Наночастинки кремнію обрані для дослідження їх впливу на вібраційну поведінку оболонкової структури. Таким чином, робота включала використання експериментальної методики випробування конструкції оболонки за допомогою вібромашини для вивчення вібраційної поведінки. Після виготовлення оболонки з композитного матеріалу із різними об'ємними частками наночастинок кремнію оцінювали механічні властивості. Використовуючи чисельну техніку, зокрема, метод скінченних елементів за допомогою середовища Ansys, виконано оцінку вібраційної поведінки конструкції оболонки та здійснено порівняння результатів. Порівняння дало прийнятну відсоткову похибку, що не перевищує 10,93%. Оцінені результати показали, що модифікація кремнієвими наноматеріалами дала дуже хороші результати, оскільки наноматеріали покращили приблизно 65% механічних властивостей оболонки та вібраційні характеристики.

Н.Я. Іванічок¹, П.І. Колковський², А.М. Солтис¹, В.М. Бойчук¹, В.І. Мандзюк¹,
Л.С. Яблонь¹, Б.І. Рачій¹

Вплив ортофосфорної кислоти на енергоємні параметри пористих вуглецевих електродних матеріалів

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 76018 Івано-Франківськ, Україна,
volodymyr.mandzyuk@pnu.edu.ua

²Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, 03142 Київ, Україна

У роботі досліджено вплив концентрації ортофосфорної кислоти як активуючого агента на пористу структуру вуглецевих матеріалів, отриманих із кісточок абрикоса, та енергоємні параметри електрохімічних конденсаторів, сформованих на їх основі. Встановлено, що в кислотноактивованих пористих вуглецевих матеріалах (ПВМ), змінюючи відношення маси активуючого агента до маси вихідної сировини, можна контролювати розподіл пор за розмірами в межах 0,5-20 нм та питому площу поверхні в діапазоні 775-1830 м²/г. Використання методів циклічної вольтамперометрії, імпедансної спектроскопії та хронопотенціометрії дало можливість встановити емнісний характер процесів накопичення заряду в кислотноактивованих ПВМ, а також визначити вклад пор певного розміру в питому електроємність системи ПВМ/електроліт.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, активуючий агент, питома поверхня, розподіл пор за розмірами, питома емність, електрохімічний конденсатор.

Подано до редакції 16.01.2023; прийнято до редакції 25.01.2023.

Вступ

Пористі вуглецеві матеріали (ПВМ), володіючи рядом унікальних властивостей, широко використовуються для очищення питної води від органічних домішок [1, 2], розділення та зберігання газів [3, 4], виготовлення електродів електрохімічних конденсаторів (ЕК) [5-8] та літійових джерел струму [9, 10]. У наш час ПВМ виготовляють із сировини природного та штучного походження. Перевага надається першим, оскільки вони є дешевими та екологічно чистими. В останні роки проводяться дослідження з отримання ПВМ із сільськогосподарських відходів, таких як кісточка вишні та абрикосів [11], шкаралупа кокосових горіхів [12], кукурудзяні качани [13], волокна льону і коноплі [14] та ін. Плоди абрикоса є важливою сировиною в харчовій промисловості, його насіння використовують у медицині та косметології.

Відходами даного виробництва є абрикосові кісточка, які можна використовувати як вихідну сировину для отримання високопористого вуглецю, що вирішує також проблему утилізації відходів харчової промисловості, які призводять до забруднення навколишнього середовища.

Найбільш поширеними методами отримання ПВМ є фізична або хімічна активація вуглецевмісної сировини [15-17], а також методи темплатного синтезу [18, 19].

Хімічна активація зазвичай відбувається при температурах (400-800°C) і супроводжується використанням зневоднюючих агентів (фосфорна кислота, хлористий цинк, гідроксид калію). Хімічну активацію розглядають як реакцію між твердим прекурсором та хімічним реагентом. Маса кінцевого продукту та його структура залежать від концентрації і співвідношення вихідних компонентів, температури та часу активації. Необхідною умовою при хімічній

активації є видалення залишкових активаційних реагентів та неорганічного залишку, які містяться у вихідному карбонізованому матеріалі. При хімічній активації рослинної сировини ортофосфornoю кислотою, остання виступає в ролі зневоднюючого агента, який інгібує утворення смоли, що призводить до збільшення масового виходу пористого вуглецю і зниження температури та часу активації в порівнянні з методами фізичної активації [20]. Змішування ортофосфornoї кислоти з подрібненими абрикосовими кісточками призводить до фрагментації целюлози, геміцелюлози та лігніну. Кислота відділяє волокна целюлози і спричиняє часткову деполімеризацію геміцелюлози та лігніну, що призводить до зменшення механічної міцності частинки та її набухання. На даному етапі ортофосфorna кислота, призводить до первинної карбонізації вихідної сировини (BC) [20]. При отриманні активованого вуглецю шляхом хімічної активації вихідної сировини ортофосфornoю кислотою важливим є співвідношення між кількістю кислоти та прекурсору для розвитку пористої структури отриманого продукту. Тому метою даної роботи є дослідження впливу концентрації ортофосфornoї кислоти на структуру ПВМ та енергоємні параметри електрохімічних конденсаторів, сформованих на його основі.

I. Матеріали та методи дослідження

Вихідною сировиною для отримання пористого вуглецю були кісточка абрикоса, висушені та подрібнені до фракції 0,25-1 мм. Отриманий матеріал ділили на порції масою 8 г і змішували з 50 г ортофосфornoї кислоти. Концентрація кислоти змінювалася від 4 до 32 % з кроком 4 %. Відношення маси активуючого агента до маси вихідної сировини $Y = m(\text{H}_3\text{PO}_4)/m(\text{BC})$ становило відповідно 0,25:1; 0,5:1; 0,75:1; 1:1; 1,25:1; 1,5:1; 1,75:1 та 2:1. Отриману суміш ретельно перемішували протягом 1-2 годин, після чого висушували при 100°C впродовж 24 годин до досягнення сталої маси. Потім суміш поміщали у вертикальну циліндричну піч та нагрівали до 550°C при швидкості 10°C/хв. в аргонівій атмосфері при швидкості потоку газу 30 мл/хв. При досягненні заданої температури проводили ізотермічну витримку протягом 60 хв. Після охолодження отриманого матеріалу до кімнатної температури проводили відмивання гарячою дистильованою водою до нейтрального рН та висушували при 80°C до досягнення постійної маси. Отримані матеріали позначено відповідно до відношення маси кислоти до маси вихідної сировини (табл. 1).

Термічні перетворення вихідного матеріалу та матеріалів, модифікованих ортофосфornoю кислотою, вивчали з використанням синхронного термоаналізатора STA 449 F3 Jupiter (фірми NETZSCH) в режимі лінійного нагрівання зі швидкістю 10°C/хв в аргонівій атмосфері при швидкості потоку газу 30 мл/хв та температурному інтервалі 20-600°C. Зміна маси досліджуваних зразків у результаті нагрівання представлена кривою ТГ

(точність вимірювання 10^{-6} кг), швидкість зміни маси – кривою ДТГ. Як порівняльний еталон використовували порожній тигель із Al_2O_3 . Досліджуваний зразок нагрівали разом з еталонним зразком і реєстрували поточну температуру досліджуваного зразка та різницю температур зразка та еталону, що дозволяло фіксувати процеси, пов'язані з поглинанням чи виділенням енергії.

Структурно-адсорбційні характеристики ПВМ визначали за ізотермами адсорбції / десорбції азоту. Вимірювання величини адсорбції / десорбції азоту, залежно від тиску адсорбату, проводилося за температури кипіння зрідженого азоту ($T = 77$ K) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед вимірюваннями дослідні матеріали прожарювалися у вакуумі за температури 180°C впродовж 24 годин. Загальну питому поверхню пор (S_n) визначали методом ВЕТ, питому поверхню ($S_{\text{мікро}}$) та об'єм ($V_{\text{мікро}}$) мікропор t -методом, поверхню ($S_{\text{мезо}}$) та об'єм ($V_{\text{мезо}}$) мезопор розраховували як різницю між загальною поверхнею (об'ємом) пор та мікропор. Загальний об'єм пор (V) визначали за кількістю адсорбованого азоту при тиску $p/p_0 \approx 1$ (де p і p_0 – тиск пари азоту і тиск його насиченої пари за температури 77 K відповідно). Розрахунок розподілу пор за розмірами (РПР) здійснювали методом NLDFT (nonlocal density functional theory) у наближенні щільноподібних пор.

Електрохімічні дослідження системи ПВМ/електроліт проводили в трьохелектродних комірках (рис. 1). Робочий електрод (1) формували із ПВМ, струмопровідної добавки і зв'язуючого матеріалу у відношенні 75:20:5 мас.%, відповідно. Допоміжним служив платиновий електрод (3), а електродом порівняння (2) – хлор-срібний (Ag/AgCl), який поміщали в 3,5 М водний розчин KCl (6) і об'єднували з робочою камерою через агар-агаровий сольовий місток (5). Як електроліт (4) використовували 30 % водний розчин KOH . За кімнатної температури потенціал робочого електроду відносно електроду порівняння становив -0,33 – -0,28 В.

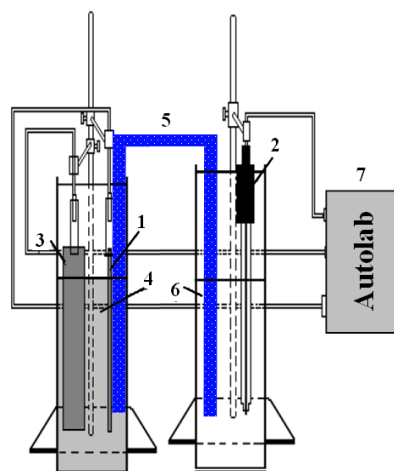


Рис. 1. Схема трьохелектродної комірки для електрохімічних досліджень.

Таблиця 1.

Позначення кислотноактивованих ПВМ								
Y	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
Зразок	C025	C050	C075	C100	C125	C150	C175	C200

Експлуатаційні характеристики лабораторних зразків електрохімічних конденсаторів визначали в двоелектродній комірці (рис. 2).

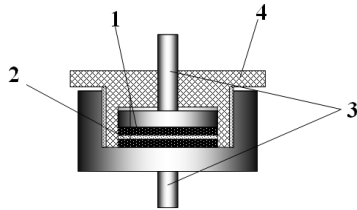


Рис. 2. Схема комірки для вимірювання ємності ЕК: 1 – електрода; 2 – сепаратор; 3 – струмовідводи; 4 – ізоляційна кришка.

Електрода ЕК “гудзикового” типу готувалися шляхом запресовування суміші ПВМ, струмопровідної добавки і зв’язуючого матеріалу у співвідношенні 75:20:5 мас.% у нікелеву сітку. Сформовані електрода розділяли сепаратором та поміщали в двоелектродну комірку, яку після заливки електролітом герметично закривали.

Для дослідження електрохімічних властивостей ЕК з електродами на основі дослідних зразків ПВМ застосовували методи циклічної вольтамперометрії, імпедансної спектроскопії та хронопотенціометрії. Вимірювання проводили з використанням спектрометра Autolab (“ECO CHEMIE”, Нідерланди), укомплектованого програмами GPES та FRA-2.

Циклічні вольтаграмми отримано в області потенціалів від -1 до 0,2 В для трьохелектродних комірок і від 0 до 1 В для двоелектродних комірок при швидкості сканування $s \div 50$ мВ/с. За допомогою вольтамперометрії визначають залежність струму від прикладеного потенціалу, який періодично лінійно змінюється протягом певного часу із швидкістю $s = \pm \frac{dU}{dt}$. Відповідний струм конденсатора з електроємністю C подається як $I = C \frac{dU}{dt} = C \cdot s$. При низьких швидкостях сканування ємність ЕК задається рівністю $C = I/s$ [21]. Повний заряд, накопичений на поверхні електрода, обчислюють шляхом інтегрування функції $C(U, t)$ за часом $q = \int_{u_2}^{u_1} C(U) \frac{dU}{dt} dt = \int_{u_2}^{u_1} C(U) dU$. Ємність обчислювали як відношення сумарного заряду до величини вікна потенціалів, в якому проводились дослідження $C = q/U$. Для оцінки ефективності роботи ЕК визначали залежність ємності від швидкості зміни прикладеного потенціалу.

Імпедансні годографи (або діаграми Найквіста) $Z'' = f(Z')$, де Z' та Z'' – дійсна та уявна частини комплексного опору системи відповідно, отримували у діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц. Амплітуда синусоїдальної напруги становила 10 мВ.

Хронопотенціометричні дослідження проводили в діапазоні напруг $0 \div 1$ В, струм заряджання/розряджання конденсатора змінювався в

межах від 10 до 50 мА з кроком 10 мА. Питому ємність електродного матеріалу ЕК розраховували за формулою

$$C = \frac{2It}{(U_{max} - \Delta U)m},$$

де I – струм заряду/розряду, t_p – час розряду, U_{max} – максимальна напруга, ΔU – спад напруги при замиканні розрядного кола, m – маса ПВМ.

II. Результати та обговорення

На рис. 3 представлені ТГ та ДТГ криві, отримані для вихідної рослинної сировини внаслідок нагріву до температури 600°C. В інтервалі 50-200°C зменшення маси досліджуваних зразків на 8-10 % пов’язано з видаленням сорбованої води, яка міститься в матеріалі. При температурі 250°C починається процес карбонізації та розкладання геміцелюлози і целюлози, який триває до 450°C, тут втрата маси складає 55 %. Наступний інтервал температур (450-600°C) пов’язаний із утворенням напівкоксу з невеликою втратою маси ~ 5 %.

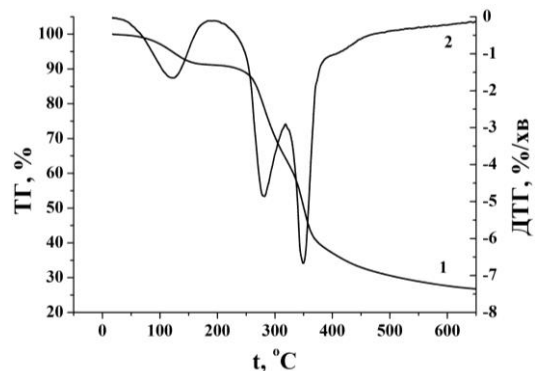


Рис. 3. Термограма вихідної сировини (1-ТГ, 2-ДТГ).

На рис. 4 представлені результати термогравіметричних досліджень для матеріалів, імпрегнованих ортофосфорною кислотою при величині $Y = 0,25$ та $0,50$ (зразки C025, C050).

На даних термограмах практично відсутня перша ділянка втрати маси за рахунок сорбованих форм води. Ймовірно, ортофосфорна кислота при низьких концентраціях (рис. 4, а) найперше реагує з геміцелюлозою та лігніном, що призводить до різкого спаду маси, починаючи з 100°C. Після 450°C втрата маси при збільшенні температури сповільнюється до 0,5 %/хв. На даному етапі проходить завершальне окислення вуглецевого матеріалу після реакції з кислотою. Загальна втрата маси вихідної сировини в даному інтервалі температур становить 45 %. При більшому вмісті ортофосфорної кислоти (рис. 4, б), температура карбонізації целюлози зменшується, що впливає з наявності тільки одного піку на ДТГ-

кривій. В інтервалі температур 150-500°C утворюються мікро- і мезопори, що є наслідком взаємодії ортофосфornoї кислоти з біополімерами (лігнін, геміцелюлоза та целюлоза). Подальше зростання концентрації ортофосфornoї кислоти не призводить до відмінностей ТГ і ДТГ кривих (рис. 5). Для всіх зразків загальна втрата маси становить 40-50 %, що менше в порівнянні з вихідною рослинною сировиною.

Ортофосфorna кислота виступає в ролі активуючого агента і сприяє зневодненню первинного матеріалу, що призводить до зменшення температури деградації матеріалу, збільшення маси отриманого карбонізованого вуглецевого матеріалу та сприяє утворенню його пористої структури.

За даними низькотемпературної порометрії (табл. 2) ПВМ характеризується мікропористою структурою (внесок мікропор становить 95 %) та розвинутою площею поверхні при низьких концентраціях ортофосфornoї кислоти (зразки C025, C050, C075). Зразки C100 та C125 мають максимальні значення питомої площі поверхні (1600-1850 м²/г), яка, в основному, забезпечується мікропорами (90-95 %). Максимальний сумарний об'єм пор 1,231 см³/г, який забезпечується в основному мезопорами

(близько 57 %), характерний для матеріалу C150. При подальшому збільшенні Y спостерігається зменшення як загальної площі поверхні вуглецю, так і об'єму пор (зразки C175 і C200). Таким чином, змінюючи відношення Y від 0,25 до 1,25, отримуємо мікропористий вуглецевий матеріал, а при $Y = 1,25 \div 2,00$ формуються мезопори, які становлять близько 50 % від загальної площі та 75 % від загального об'єму пор.

Таблиця 2.

Структурно-адсорбційні характеристики ПВМ

Зразок	S_{BET} , м ² /г	S_{micro} , м ² /г	S_{meso} , м ² /г	V , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г
C025	775	745	30	0,336	0,303	0,033
C050	880	870	10	0,360	0,354	0,006
C075	1340	1290	50	0,575	0,535	0,040
C100	1635	1520	115	0,804	0,687	0,117
C125	1830	1760	70	0,856	0,779	0,077
C150	1510	645	865	1,231	0,319	0,912
C175	1335	712	623	1,095	0,334	0,761
C200	1120	560	560	0,851	0,243	0,608

За даними циклічної вольтамперометрії (рис. 6 і

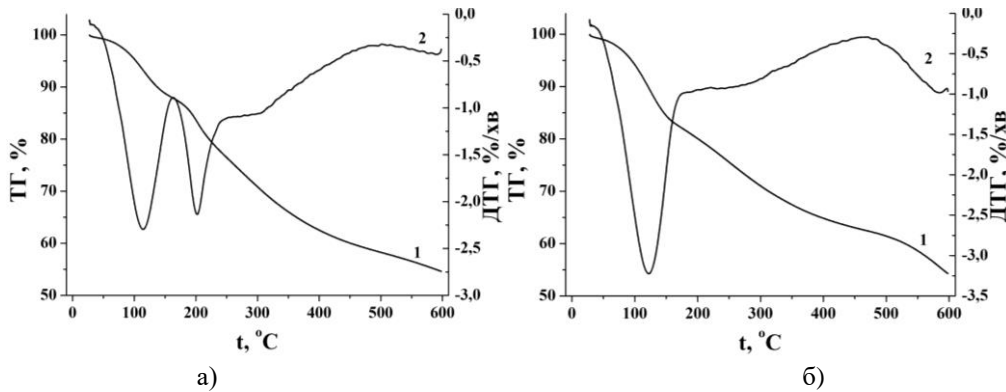


Рис. 4. Термограми зразків C025 (а) і C050 (б) (1-ТГ, 2-ДТГ).

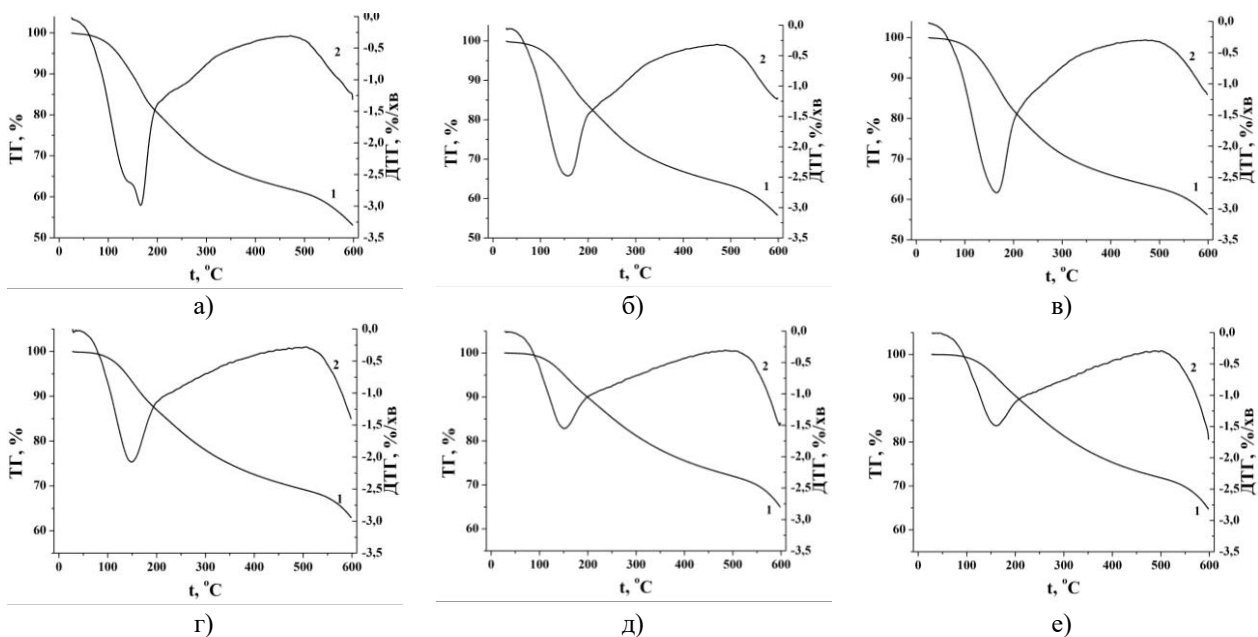


Рис. 5. Термограми зразків C075 (а), C100 (б), C125 (в), C150 (г), C175 (д) і C200 (е) (1-ТГ, 2-ДТГ).

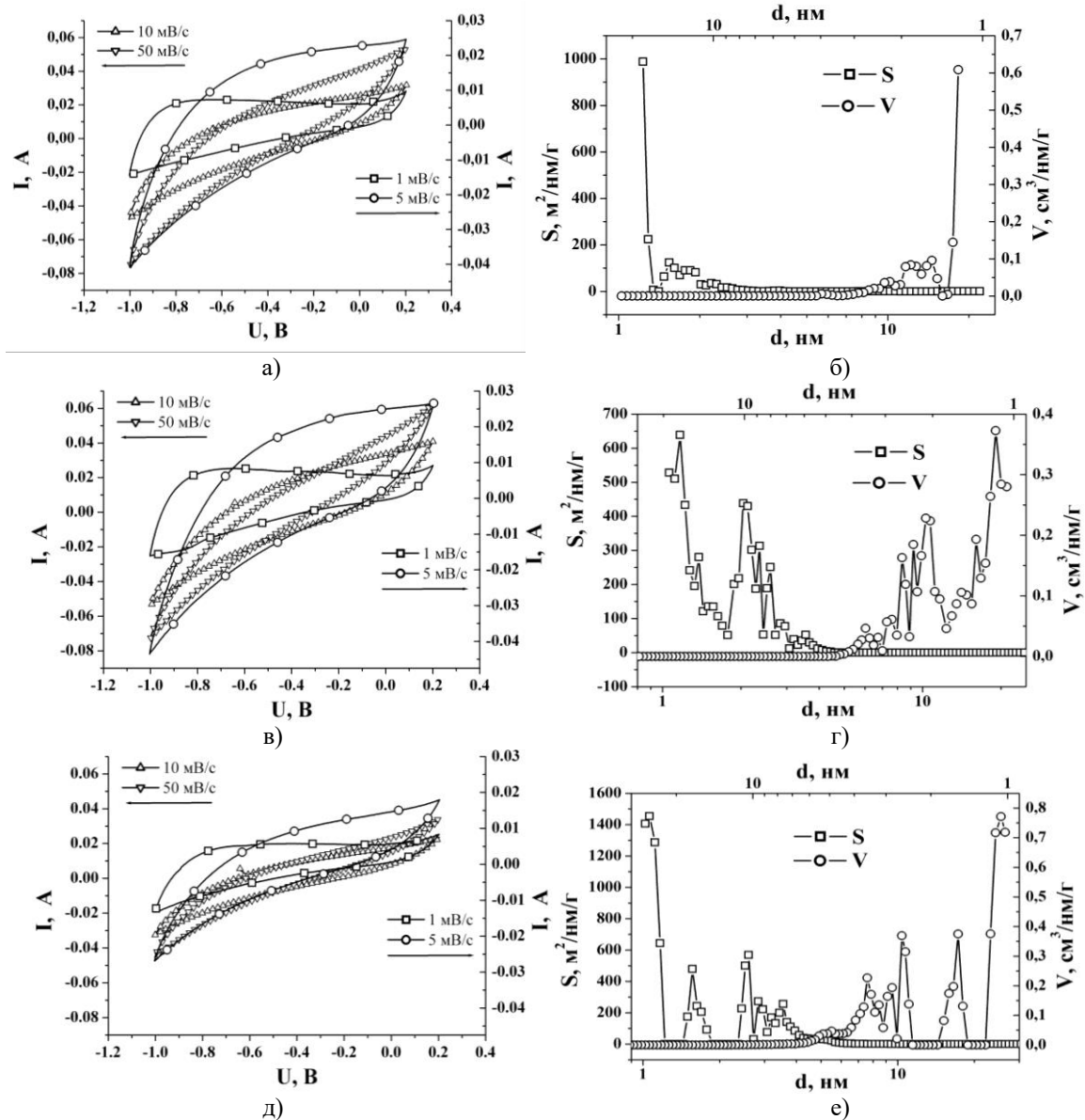
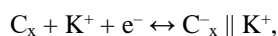


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми та розподіл пор за розміром для зразків C025 (а, б), C075 (в, г), C125 (д, е).

рис. 7) слідує, що для кислотноактивованих ПВМ в досліджуваному діапазоні потенціалів відсутні редокс піки, що вказує на електростатичну взаємодію йонів електроліту з розвинутою поверхнею електроду. Залежно від швидкості сканування s спостерігається виражена несиметричність відносно нульового струму, а також відмінність в кількості пропущеного заряду при анодній і катодній поляризації при малих значеннях s ($1 \div 5$ мВ/с). Несиметричність даних кривих відносно потенціалу нульового заряду вказує на відмінність між величиною накопиченого заряду йонами K^+ і OH^- групами. Величина струму у від'ємній області потенціалів перевищує значення відповідних струмів у додатній області в 1,5 - 2 рази, що вказує на домінування накопичення заряду за рахунок йонів K^+ , відповідно до реакції:



де C_x – поверхня пористої структури вуглецевого

матеріалу; K^+ – катіони електроліту; \parallel – подвійний електричний шар (ПЕШ), в якому акумулюється заряд за механізмом фізичної адсорбції [21].

За умови $0,25 \leq Y \leq 1,25$ спостерігається збільшення питомої площі поверхні від 770 до 1800 m^2/g (рис. 6, б, г, е), проте чіткої кореляції між струмами на вольтамперограмах (рис. 6, а, в, д) і площею питомої поверхні не спостерігається. При низьких швидкостях сканування вольтамперограми ПВМ при $0,25 \leq Y \leq 1,00$ практично не відрізняються, хоча поверхня зростає у два рази. Матеріали C100 та C125 володіють більшою питомою поверхнею порівняно з іншими зразками, проте струми при циклюванні є дещо нижчими ніж для зразків з $Y < 1$. Однією з причин є велика кількість пор розміром меншим за 1 нм (рис. 6, е), які роблять значний вклад у величину площі поверхні, але є важкодоступними для йонів електроліту під час циклювання. Зростання швидкості сканування понад 10 мВ/с призводить до спотворення форм вольтамперограм, що є наслідком

збільшення внутрішнього опору через низьку електропровідність даних матеріалів, оскільки вони отримані при температурах 550°C.

Вольтамперограми для мезопористих вуглецевих матеріалів в додатній області потенціалів при низьких швидкостях сканування мають наближену до прямокутної форму (рис. 7). У даній області заряд накопичується завдяки формуванню ПЕШ гідроксильними групами на поверхні вуглецю. Низька рухливість OH груп проявляється у зміні ходу вольтамперограм при незначному зростанні швидкості сканування.

Значення питомої ємності вуглецевих матеріалів залежно від швидкості сканування подані в табл. 3.

Із аналізу даних табл. 3 слідує, що максимальна ємність системи ПВМ/КОН досягається при використанні ПВМ з розподілом пор у межах 1-3 нм, тобто для мікропористих матеріалів із незначною часткою транспортних мезопор.

На основі зразків, які володіють максимальною питомою ємністю (C075, C100 та C125), виготовлено

лабораторні макети ЕК. На циклічних вольтамперограмах ЕК видно, що при низьких швидкостях сканування (1-5 мВ/с) їх форма та величина анодних і катодних струмів є однаковою (рис. 8). Збільшення ν понад 5 мВ/с призводить до появи на вольтамперограмах максимуму в діапазоні потенціалів 0,2-0,6 В. Особливо даний ефект проявляється для серії вуглецевих матеріалів з мікропористою структурою та великою питомою площею поверхні (рис. 8, в).

Зміну форми вольтамперограм пов'язують із швидким зростанням концентрації йонів на поверхні електродів при незначному підвищенні потенціалу ЕК, що призводить до зростання величини струму [22]. Найбільше значення струму відповідає потенціалу 0,2 В (рис. 8, в), в околі якого концентрація йонів є максимальною. Подальше накопичення йонів на поверхні електродів ускладнюється та сповільнюється, що проявляється у зменшенні величини струму при зростанні потенціалу ЕК.

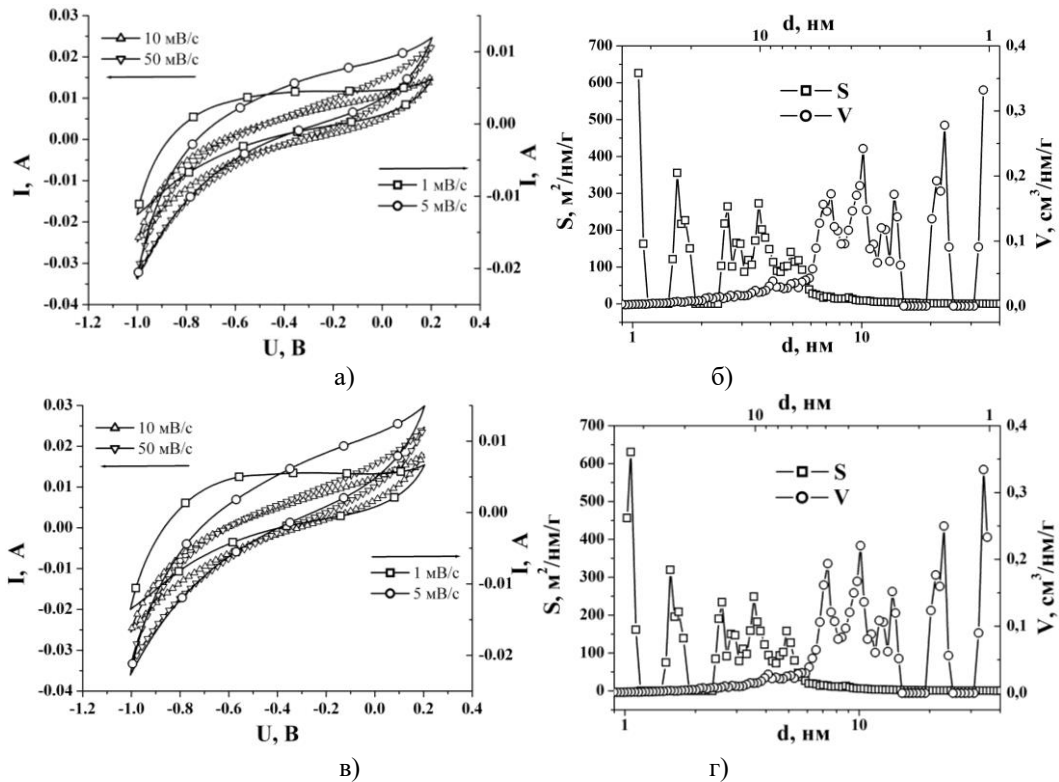


Рис. 7. Циклічні вольтамперограми та розподіл пор за розміром для мезопористих вуглецевих матеріалів C175 (а, б) і C200 (в, г).

Таблиця 3.

Залежність питомої ємності (Ф/г) кислотоактивованих ПВМ від швидкості сканування при потенціалі -0,4 В

Зразок	1 мВ/с	2 мВ/с	3 мВ/с	4 мВ/с	5 мВ/с	10 мВ/с
C025	99,2	92,7	82,0	69,1	61,0	23,2
C050	132,8	119,8	101,7	84,1	72,8	25,7
C075	140,7	123,8	101,9	82,1	68,7	34,3
C100	148,4	130,4	108,0	85,3	69,7	40,0
C125	99,1	71,3	52,8	39,6	32,0	15,7
C150	61,4	25,9	16,6	11,5	8,8	4,0
C175	76,4	45,3	31,4	22,2	12,4	8,7
C200	68,6	45,8	26,3	18,5	9,3	7,0

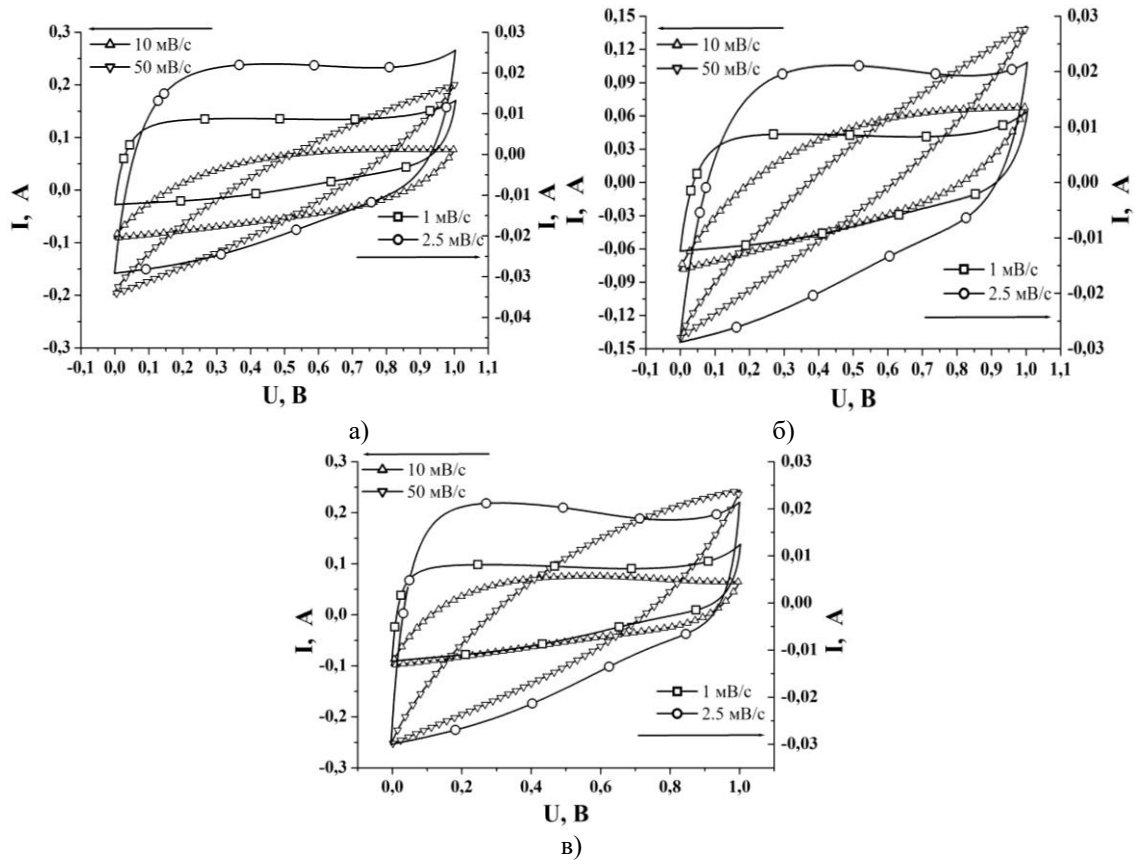


Рис. 8. Циклічні вольтамперограми для ЕК, виготовлених на основі ПВМ С075 (а), С100 (б) та С125 (в).

При $s \geq 20$ мВ/с відбувається зростання внутрішнього опору ЕК, що проявляється у зміні форми вольтамперограми при переході від ємнісної до резистивної, питома ємність ПВМ при цьому спадає у декілька разів (рис. 9).

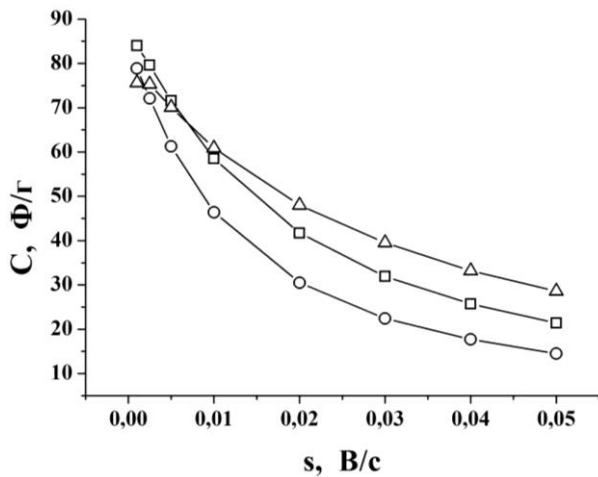


Рис. 9. Залежність питомої ємності ПВМ від швидкості сканування для матеріалів С075 (-○-), С100 (-□-) і С125 (-△-).

Властивості електрохімічної системи ПВМ/електроліт залежно від прикладеного електродного потенціалу вивчено методом імпедансної спектроскопії. Отримані діаграми Найквіста (рис. 10) дають можливість оцінити вплив пористої структури вуглецевого матеріалу та його електричних характеристик на параметри системи

залежно від йонів використовуваного електроліту. Значення питомої ємності та електроопору ПВМ при різних величинах електродного потенціалу дають важливу інформацію про ефективність його використання у якості матеріалу електрода ЕК.

В діапазоні потенціалів $-1 \div -0,4$ В діаграми Найквіста (рис. 10) мають вигляд, характерний для ЕК з домінуючим ємнісним процесом накопичення заряду на межі розділу ПВМ/електроліт, що виражається майже вертикальною ділянкою на діаграмі при низьких частотах. При зростанні електродного потенціалу від $-0,4$ до $0,2$ В на всіх годографах у височастотній області з'являється півколо, яке пов'язують із перебігом фарадеївських процесів на електроді [23]. В досліджуваному випадку редокс реакції відбуваються за участю ОН⁻ груп. Діаграми Найквіста в діапазоні середніх та низьких частот представлені прямою лінією з різним кутом нахилу, який залежить від прикладеного потенціалу, та характеризує різні механізми накопичення заряду в системі ПВМ/електроліт. Зростання електродного потенціалу в додатну область призводить до зменшення кута нахилу годографа в межах $40^\circ \leq \varphi \leq 50^\circ$, що вказує на дифузійні процеси в даній електрохімічній системі.

Для встановлення взаємозв'язку пористої структури та питомої ємності ПВМ у водному розчині КОН діаграми Найквіста моделюються еквівалентною електричною схемою або визначають питому ємність, використовуючи розрахункові формули, які не вимагають модельних припущень [24]. Повний комплексний опір у колі змінного струму згідно закону Ома рівний:

$$Z^* = \frac{U_0 e^{j\omega\tau}}{I_0 e^{j(\omega\tau+\varphi)}} = \frac{U_0}{I_0} e^{-j\varphi} = Z \cos \varphi - jZ \sin \varphi = Z' - jZ'', \quad (1)$$

де U_0, I_0 – амплітуди напруги і струму, ω – кутова частота, φ – кут зсуву фаз, j – уявна одиниця ($j = \sqrt{-1}$).

Основним елементом в імпедансних моделях є електроопір R . В частотній області $Z_R(j\omega) = R$ моделює пропорційну залежність між параметрами стану – струму і напруги та відображає відсутність зсуву фаз між даними параметрами. Імпеданс цього елемента відображає частотно незалежну складову речовини, тобто $\text{Re } Z_R = R$, а $\text{Im } Z_R = 0$.

Параметр $1/C$ є коефіцієнтом пропорційності між напругою U_C і інтегралом від функції залежності струму від часу, який протікає через даний елемент і характеризується співвідношенням $U_C(t) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t i(t) dt + U_C(t_0)$. У частотній області дане співвідношення записується у вигляді $Z_C(j\omega) = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C}$. Елемент Z_C містить лише реактивну складову, яка для додатних значень C є від'ємною, тобто

відображає затримку по фазі на $\pi/2$. При цьому із збільшенням частоти імпеданс пропорційно зменшується. Напруга на елементі пропорційна заряду, який накопичився на ньому.

У досліджуваних електрохімічних системах годографи імпедансу (рис. 10) вказують на те, що крім ємності ПЕШ, має місце псевдоємнісне накопичення енергії. Отримані годографи можна промодельовати еквівалентними схемами, зображеними на рис. 11.

Теоретично дані схеми описуються наступним чином [25]:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{1/j\omega C_{dl}} + \frac{1}{R_F + 1/j\omega C_p} = j\omega C_{dl} + \frac{j\omega C_p}{j\omega R_F C_p + 1}, \quad (2)$$

де C_{dl} – ємність ПЕШ, C_p – псевдоємність, R_F – фарадеївський опір.

При дуже низьких частотах ($\omega \rightarrow 0$) і/або невеликих значеннях R_F отримаємо

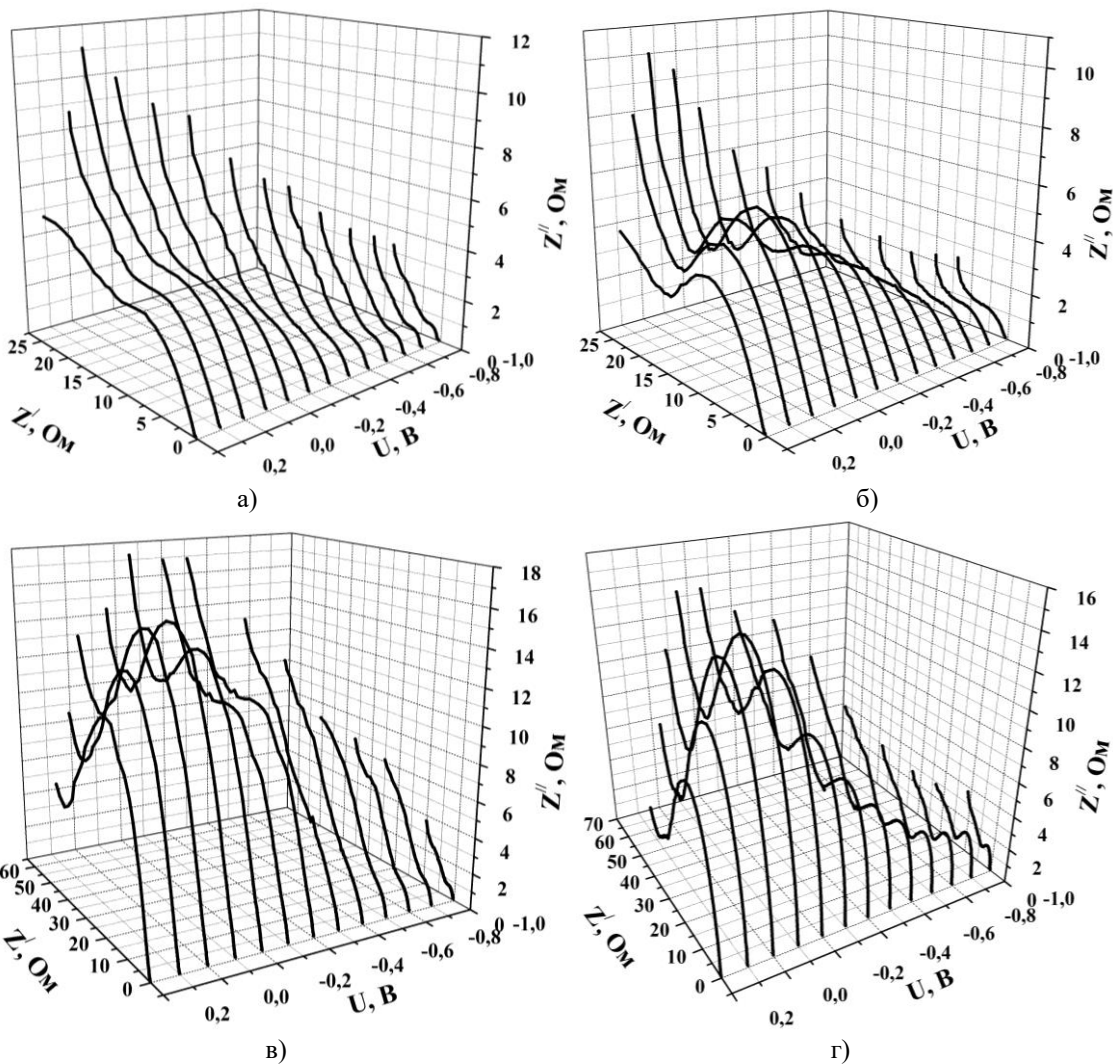


Рис. 10. Діаграми Найквіста для систем ПВМ/КОН на основі матеріалів C025 (а), C075 (б), C125 (в) та C200 (г) при різних прикладених потенціалах.

$$\frac{1}{Z} = j\omega(C_{dl} + C_p), C = C_{dl} + C_p.$$

При достатньо високих частотах ($j\omega R_F C_p \gg 1$) отримаємо

$$Z = \frac{R_F}{1 + j\omega R_F C_{dl}}.$$

Загальну ємність системи обчислено, використовуючи рівняння (2) за умови, що $\omega \rightarrow 0$ (рис. 12).

Питома ємність ПВМ залежить від величини електродного потенціалу (рис. 12), внаслідок зміни вільного заряду поверхні при її поляризації у додатну чи від'ємну сторону. Проводячи електрохімічні дослідження в трьохелектродній комірі, встановлено, що потенціал вуглецевого матеріалу відносно електроду порівняння становив -0,33 – -0,28 В. В діапазоні даних потенціалів на вольт-фарадних залежностях є мінімум, який у відсутності специфічних ефектів на поверхні електрода відповідає потенціалу нульового заряду [26]. На вольт-фарадних залежностях даний мінімум зміщений у додатну сторону, що пов'язано із адсорбцією на поверхні ПВМ молекулярного кисню в КОН електроліті [27]. При потенціалі нульового заряду питома ємність ПВМ становить 15-45 Ф/г, що вказує на здатність до самовільного заряду пористої структури, який відбувається за електростатичним механізмом.

При від'ємній поляризації максимальна питома ємність ПВМ становить 150 Ф/г і зменшується при зростанні електродного потенціалу. В області додатних потенціалів (0,1-0,2 В) ємність зменшується на 25-40 %. Стационарні потенціали вуглецевих матеріалів знаходяться в діапазоні -0,25 – 0,05 В, у

якому ПЕШ сформований гідратованими йонами електроліту [21]. Дана область характеризується зростанням ємності при від'ємній поляризації та зменшенням при додатній поляризації. Використання водного розчину КОН як електроліту призводить до зміни хімічних потенціалів йонів, внаслідок чого розширюється вікно потенціалів заряду ПЕШ за електростатичним механізмом (з -0,01 ÷ -0,25 В [21] до -0,01 ÷ -0,49 В [27]) і зсуву робочих потенціалів зі вкладом електросорбції водню (з -0,25 ÷ -0,65 В до -0,49 ÷ -0,9 В). Додатна поляризація в діапазоні -0,01 ÷ 0,1 В приводить до електросорбції гідроксильних груп [27]. При високих додатних потенціалах (понад 0,2 В) процес електросорбції може призвести до збільшення необоротних реакцій, таких як утворення молекул води.

Для встановлення кореляції між питомою площею поверхні пор різного діаметру та ємністю системи ПВМ/електроліт, визначено питому ємність ПВМ хронопотенціометричним методом при різних робочих струмах (рис. 13).

Враховуючи те, що йон калію може мати дві гідратні оболонки радіусом 0,266 і 0,36 нм [28], припускають що пори з діаметром більшим від 0,5 нм є електрохімічно доступними для заряду в КОН електроліті [29]. Розмір йона електроліту та величина пор буде впливати на максимальну ємність ПЕШ. Найвища енергія адсорбційної взаємодії ПВМ з молекулами електроліту спостерігається у вузьких порах розміром 0,5-1 нм. Пори розміром більше 2 нм служать транспортними каналами для потрапляння електроліту в робочі пори.

Прослідковується взаємозв'язок питомої площі поверхні ПВМ (табл. 4) та величини питомої ємності (рис. 13).

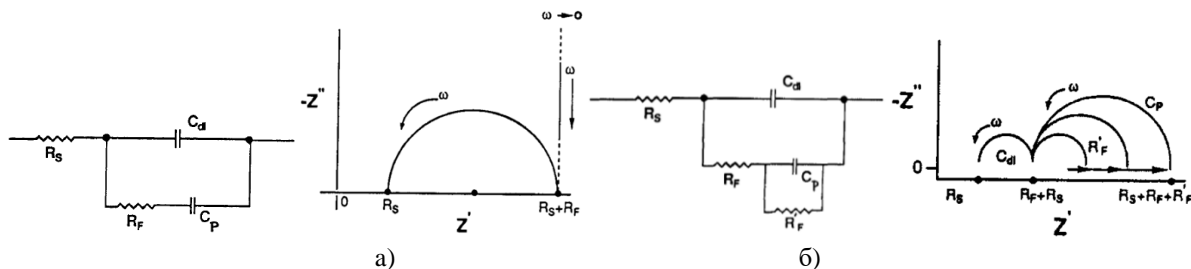


Рис. 11. Найпростіші еквівалентні схеми ЕК та їх годографи [25].

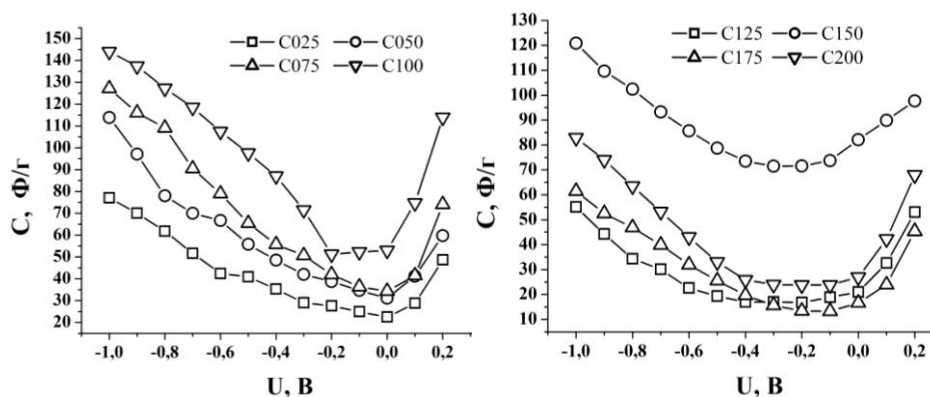


Рис. 12. Залежність питомої ємності ПВМ від електродного потенціалу.

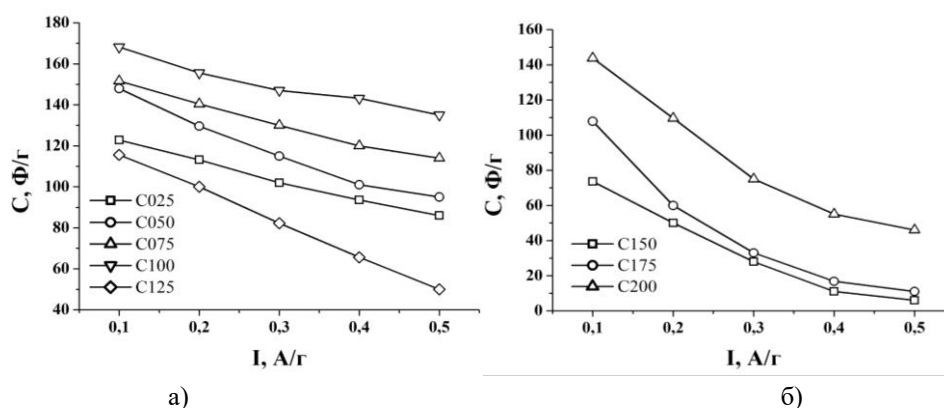


Рис. 13. Залежність питомої ємності від розрядного струму для мікропористих (а) та мезопористих (б) вуглецевих матеріалів.

Таблиця 4.

Залежність питомої площі поверхні ПВМ (м²/г) від розміру пор

Розмір пор, нм	Зразок							
	C025	C050	C075	C100	C125	C150	C175	C200
1,05-1,25	0	0	0	0	1048	486	414	0
1,25-1,45	620	751	885	790	118	6	15	554
1,45-1,65	9	20	40	54	3	57	1	2
1,65-1,85	2	12	24	26	60	65	43	48
1,85-2,05	7	14	22	13	17	27	21	23
2,05-2,25	27	23	62	67	0	1	0	0
2,25-2,45	26	20	64	107	0	35	0	0
2,45-2,65	15	7	37	75	23	47	9	10
2,65-2,85	12	9	36	68	81	53	36	41
2,85-3,05	6	2	15	40	37	36	26	29
3,05-3,25	4	2	9	32	31	31	23	25

Із табл. 4 слідує, що зростання площі пор розміром 1,25-1,65 нм призводить до зростання питомої ємності ПВМ. Для матеріалів C075 і C100, крім заданого діапазону пор, значний внесок у загальну площу роблять пори розміром 2,05-2,65 нм, які служать транспортними каналами для електроліту. Вклад транспортних пор проявляється у мінімальному зменшенні питомої ємності при зростанні розрядного струму. Вуглецеві матеріали C125 ÷ C175, в яких переважають пори розміром 1,05-1,25 нм, мають питому ємність на 35 - 50 % нижчу, ніж попередні зразки, що ймовірно спричинено наявністю пор лише у вузькому діапазоні. Наявність пор розміром 1,25-1,45 нм значної площі (554 м²/г) для зразка C200 сприяє зростанню ємності ПВМ. Проте незначна кількість пор у діапазоні 1,65-1,85 нм призводить до різкого спаду його питомої ємності при незначному зростанні розрядного струму. Таким чином, змінюючи відношення маси активуючого агента (ортофосфорна кислота) до маси вихідної рослинної сировини, можна впливати на розподіл пор за розмірами ПВМ, що в свою чергу дозволяє контролювати його питому електроємність.

встановлено, що додавання 4-8 % ортофосфornoї кислоти до вихідної сировини призводить до більш різкого спаду маси при зростанні температури порівняно із вихідним матеріалом, що зумовлено одночасною взаємодією кислоти із сорбованою водою, геміцелюлозою та лігніном. Ортофосфорна кислота сприяє зневодненню вихідного матеріалу, що призводить до зменшення температури деградації матеріалу, збільшення маси отриманого ПВМ та сприяє утворенню його пористої структури.

При зростанні Y від 0,25 до 1,25 формується вуглецевий матеріал з мікропористою структурою та сумарним об'ємом пор до 0,86 см³/г, а при подальшому збільшенні від 1,25 до 2 утворюються мезопори розміром 5-50 нм, що становлять 75 % загального об'єму пор.

З'ясовано, що накопичення ємності в ЕК відбувається за рахунок формування ПЕШ на межі розділу електрод/електроліт та псевдоємності. Максимальна ємність системи ПВМ/КОН досягається при використанні мікропористих вуглецевих матеріалів C075-C125 із незначною часткою транспортних мезопор, які володіють розподілом пор у межах 1-3 нм.

Висновки

За даними термогравіметричних досліджень

Іванічок Н.Я. – кандидат фізико-математичних наук, докторант, провідний фахівець спільної навчально-наукової лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;
Колковський П.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Солтис А.М. – аспірант;
Бойчук В.М. – доктор фізико-математичних наук,

професор кафедри фізики і методики викладання;
Мандзюк В.І. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;
Яблонь Л.С. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і методики викладання;
Рачій Б.І. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] V.D. Canh, S. Tabata, S. Yamanoi, Y. Onaka, T. Yokoi, H. Furumai, H. Katayama, *Evaluation of Porous Carbon Adsorbents Made from Rice Husks for Virus Removal in Water*, *Water*, 13(9), Art. 1280 (2021); <https://doi.org/10.3390/w13091280>.
- [2] J. Li, R. Holze, S. Moyo, S. Wang, S. Li, T. Tang, X. Chen, *Three-dimensional hierarchical porous carbon derived from natural resources for highly efficient treatment of polluted water*, *Environ. Sci. Eur.*, 33, Art. 98 (2021); <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00527-6>.
- [3] S. Sircar, T.C. Golden, M.B. Rao, *Activated Carbon for Gas Separation and Storage*, *Carbon*, 34(1) 1 (1996); [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00128-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00128-X).
- [4] Y. Wu, B.M. Weckhuysen, *Separation and Purification of Hydrocarbons with Porous Materials*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60(35), 18930 (2021); <https://doi.org/10.1002/anie.202104318>.
- [5] B.I. Rachiy, I.M. Budzulyak, E.A. Ivanenko, S.L. Revo, *A composite of nanoporous carbon and thermally exfoliated graphite as an effective electrode material for supercapacitors*, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 51(5), 501 (2015); <https://doi.org/10.3103/S1068375515050129>.
- [6] Y.Y. Starchuk, B.I. Rachiy, I.M. Budzulyak, P.I. Kolkovskiy, N.Y. Ivanichok, M.O. Halushchak, *Electrochemical Properties of Hybrid Supercapacitors Formed Based on Nanoporous Carbon and Nickel Tungstate*, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 13(6), Art. 06021 (2021); [https://doi.org/10.21272/jnep.13\(6\).06021](https://doi.org/10.21272/jnep.13(6).06021).
- [7] V. Boichuk, V. Kotsyubynsky, A. Kachmar, B. Rachiy, L. Yablon, *Effect of Synthesis Conditions on Pseudocapacitance Properties of Nitrogen-Doped Porous Carbon Materials*, *Journal of Nano Research*, 59, 112(2019); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.59.112>
- [8] V.I. Mandzyuk, I.F. Myronyuk, V.M. Sachko, B.I. Rachiy, Yu.O. Kulyk, I.M. Mykytyn, *Structure and Electrochemical Properties of Saccharide-derived Porous Carbon Materials*, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 10(2), Art. 02018 (2018); [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(2\).02018](https://doi.org/10.21272/jnep.10(2).02018).
- [9] V.I. Mandzyuk, N.I. Nagirna, R.P. Lisovskyy, *Morphology and Electrochemical Properties of Thermal Modified Nanoporous Carbon as Electrode of Lithium Power Sources*, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 6(1) Art. 01017 (2014).
- [10] R. Wang, R. Wu, C. Ding, Z. Chen, H. Xu, Y. Liu, J. Zhang, Y. Ha, B. Fei, H. Pan, *Porous Carbon Architecture Assembled by Cross-Linked Carbon Leaves with Implanted Atomic Cobalt for High-Performance Li-S Batteries*, *Nano-Micro Letters*, 13(1), Art. 151 (2021); <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00676-6>.
- [11] B.I. Rachiy, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, N.Y. Ivanichok, *Specific Energy Characteristics of Nanoporous Carbon Activated by Orthophosphoric Acid*, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 7(4), Art. 04077 (2015).
- [12] K.-C. Lee, M.S.W. Lim, Z.-Y. Hong, S. Chong, T.J. T., G.-T. Pan, C.-M. Huang, *Coconut Shell-Derived Activated Carbon for High-Performance Solid-State Supercapacitors*, *Energies*, 14, Art. 4546 (2021); <https://doi.org/10.3390/en14154546>.
- [13] S. Yang, K. Zhang, *Converting Corncob to Activated Porous Carbon for Supercapacitor Application*, *Nanomaterials*, 8(4), Art. 181 (2018); <https://doi.org/10.3390/nano8040181>.
- [14] R.Ya. Shvets, I.I. Grygorchak, A.K. Borysyuk, S.G. Shvachko, A.I. Kondyr, V.I. Baluk, A.S. Kurepa, B.I. Rachiy, *New nanoporous biocarbons with iron and silicon impurities: synthesis, properties, and application to supercapacitors*, *Phys. Solid State*, 56(10), 2021 (2014); <https://doi.org/10.1134/s1063783414100266>.
- [15] J. Zhou, A. Luo, Y. Zhao, *Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam*, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 68(12), 1269 (2018); <https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1460282>.
- [16] N.Ya. Ivanichok, O.M. Ivanichok, B.I. Rachiy, P.I. Kolkovskiy, I.M. Budzulyak, V.O. Kotsyubynsky, V.M. Boychuk, L.Z. Khrushch, *Effect of the carbonization temperature of plant biomass on the structure, surface condition and electrical conductive properties of carbon nanoporous material*, *Journal of Physical Studies* 25(3), Art. 3801 (2021); <https://doi.org/10.30970/jps.25.3801>.
- [17] I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, R.P. Lisovskyy, B.I. Rachiy, *Morphological and Electrochemical Properties of the Lactose-derived Carbon Electrode Materials*, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 8(4), Art. 04006 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(4\(1\)\).04006](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04006).

- [18] C. Wang, B. Yan., J. Zheng, L. Feng, Z. Chen, Q. Zhang, T. Liao, J. Chen, S. Jiang, C. Du, S. He, *Recent progress in template-assisted synthesis of porous carbons for supercapacitors*, *Advanced Powder Materials* 1(2), Art. 100018 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2021.11.005>.
- [19] V.I. Mandzyuk, I.F. Myronyuk, V.M. Sachko, I.M. Mykytyn, *Template Synthesis of Mesoporous Carbon Materials for Electrochemical Capacitors*, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 56(1), 93 (2020); <https://doi.org/10.3103/S1068375520010123>.
- [20] W.C. Lim, C. Srinivasakannan, N. Balasubramanian, *Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 88(2), 181 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.04.004>.
- [21] A.I. Belyakov, A.M. Brintsev, N. Khodyrevskaya, *Proc. 14-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices*. Deerfield Beach, USA. 84 (2004).
- [22] H. Wang, L. Pilon, *Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances*, *Electrochim. Acta* 64, 130 (2012); (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.118>).
- [23] K.D. Pershina, K.O. Kazdobin, *Impedance spectroscopy of electrolytic materials* (Osvita Ukrainy, Kyiv, 2012).
- [24] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications* (John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2018).
- [25] B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications* (Kluwer-Plenum, New York, 1999).
- [26] E. Lust, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry. Surface Science and Electrochemistry*. Elsevier Inc. 316 (2018); <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13613-3>.
- [27] B.P. Bahmatyuk, A.S. Kurepa, I.I. Grygorchak, *Impedance spectroscopy of supercapacitors based on nanoporous activated carbon material*, *Journal of National University "Lvivska Politechnika" "Physical & mathematical sciences"* 687, 188 (2010).
- [28] M.N. Rodnikova, S.A. Zasyplin, G.G. Malenkov, *About the mechanism of negative hydration*, *Reports of the Academy of Sciences*, 324(2), 368 (1992).
- [29] E. Frackowiak, F. Beguin, *Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors*, *Carbon* 39(6), 937 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4).

N.Ya. Ivanichok¹, P.I. Kolkovskiy², A.M. Soltys¹, V.M. Boychuk¹, V.I. Mandzyuk¹,
L.S. Yablon¹, B.I. Rachiy¹

The effect of orthophosphoric acid on energy-intensive parameters of porous carbon electrode materials

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, volodymyr.mandzyuk@pnu.edu.ua
²V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The effect of orthophosphoric acid concentration as an activating agent on the porous structure of carbon materials derived from apricot pits and energy-intensive parameters of electrochemical capacitors formed on their basis is studied. It is found that changing the ratio of the mass of the activating agent to the mass of the raw material in acid-activated porous carbon materials (PCMs), one can control the pore size distribution in the range of 0.5-20 nm and specific surface area in the range of 775-1830 m²/g. The use of cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and chronopotentiometry made it possible to set the capacitive nature of charge accumulation processes in acid-activated PCMs, as well as to determine the contribution of a certain size of pores to the specific capacitance of PCM/electrolyte system.

Keywords: porous carbon material, activating agent, specific surface area, pore size distribution, specific capacity, electrochemical capacitor.

PACS: 81.10.-h; 42.70.-a

ISSN 1729-4428

K. Balakrishnan¹, S. Sakthy Priya^{1,2}, A. Lakshmanan^{1,3}, P. Surendran^{1,4}, Karthik Kannan⁵,
P. Geetha⁶, G. Vinitha⁷, P. Praveen Kumar⁸, P. Rameshkumar^{8*}

Studies on structural, optical nonlinearity and antibacterial activity of Piperazine (bis) p-toluenesulfonate single crystal for optical limiting and biological applications

¹PG and Research Department of Physics, Nehru Memorial College (Autonomous), Affiliated to Bharathidasan University,
Puthanampatti 621 007, India

²Department of Physics, Arignar Anna Government Arts College, Namakkal 637 002, Tamilnadu, India

³Department of Physics, MAM College of Engineering, Siruganur, Tiruchirappalli 621 102, Tamilnadu, India

⁴Department of Physics, Government Arts and Science College, Komarapalayam 638 183, Tamilnadu, India

⁵Chemical Sciences Department and the Radical Research Center, Ariel University, Ariel 40700, Israel

⁶Department of Physics, Quaid-E-Millath Government College for Women (Autonomous), Chennai 600 002, Tamilnadu, India

⁷Division of Physics, School of Advanced Sciences, VIT Chennai 600127, Tamil Nadu, India

⁸Department of Physics, Presidency College (Autonomous), Chepauk, Triplicane, Chennai 600005, Tamilnadu, India,
rameshkumarevr@gmail.com

Piperazine (bis) p-toluenesulfonate (PPTSA), an organic single crystal was synthesized and grown at environmental temperature by slow evaporation process using methanol as the solvent. The grown PPTSA crystal is from the *triclinic* system and belongs to the space group $P\bar{1}$. Powder X-ray diffraction was performed to ensure lattice parameters. Analysis and confirmation of functional groups and bonds were carried out through FT-IR spectral study. The optical characteristics were investigated using the UV-Vis spectrum such as the optical absorption, cut-off wavelength were calculated. The photoluminescence investigation was conducted to assess the luminous characteristics of grown crystal. The calculated NLO parameters like β , n_2 , and $\chi^{(3)}$ were found to be 0.0495×10^{-4} (cm/W), 8.705×10^{-10} (cm²/W), 5.316×10^{-7} (esu) and Optical Limiting threshold value was found to be 3.074×10^{-3} (Wcm⁻²). Antibacterial studies were carried out to investigate the biological significance against selected foodborne germs.

Keywords: Crystal growth, optical material, optical limiting, antibacterial activity.

Received 23 August 2022; Accepted 30 January 2023.

Introduction

Nonlinear optical (NLO) materials received a lot of attention over decades owing to the numerous uses in photonics, such as light-emitting diodes, telecommunication system, high data storage, optical switching and drug delivery [1-3]. Organic nonlinear optical material researches have gained significant attention owing to its usage in optical devices. They have considerable optical susceptibilities and an inherent quick response time as compared to inorganic compound.

Because of the delocalized electrons at π - π^* orbitals, organic materials are anticipated to have rather significant nonlinear optical characteristics. This anticipation motivates the considerable search among organic crystals for improved NLO materials. When compared to inorganic materials, NLO chromophores are implanted in organic materials in a noncentrosymmetric way, revealing excellent nonlinear activity [3-6]. Tosylic acid, also known as p-toluene sulfonic acid, is an organic acid available in solid phase. Charge transfer has been achieved due to the presence of CH₃ group as an electron donor and

sulfonate group serves as an acceptor in the title compound. Complexes including organic and inorganic bases that may aid in the induction of high NLO behavior [7-10]. On the other side of NLO materials, organic molecules with full conjugated bonds agree to form a group. Over the previous two decades, The NLO features of big organic molecules have been the subject of considerable research. Piperazine is an aromatic ring where nitrogen atoms are located in 1, 4 of the ring that makes up an organic molecule [11].

The grown PPTSA crystal was studied by powder X-ray diffraction (PXRD), FTIR, optical absorption, photoluminescence, and Z-scan analysis. Furthermore, the grown crystal was tested for antibacterial activity against some bacterial species.

I. Experimental procedures

1.1. Materials synthesis and crystal growth

PPTSA title crystal was grown by conventional slow evaporation method from the purchased chemicals piperazine and p-toluenesulfonic acid in 1:1 equimolar ratio taking methanol as solvent at ambient temperature. Fig. 1 depicts the chemical reaction process of the produced PPTSA substance. After dissolving the reactants in methanol, the mixture was stirred for 6 hours using a magnetic stirrer to achieve homogeneous solution before being filtered through standard filter paper. The impurities-free saturated solution was wrapped with a perforated sheet and allowed to evaporate in a dust-free environment. The grown crystal was reaped after a span of four weeks and harvested crystal in depicted in Fig. 2.

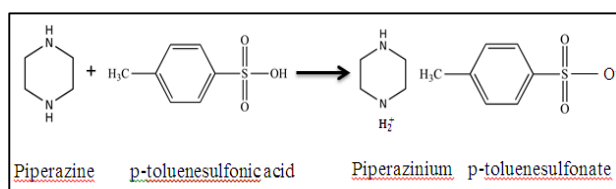


Fig. 1. Reaction scheme of PPTSA.

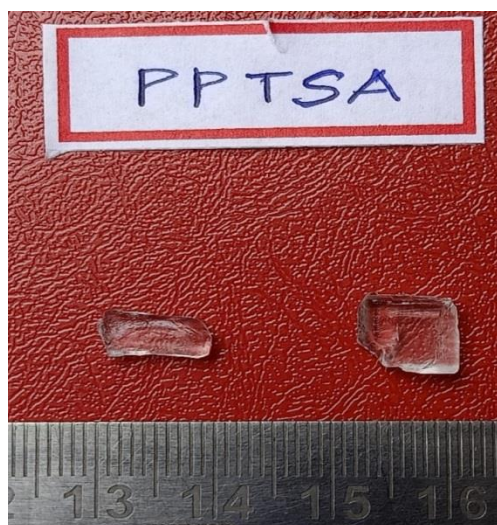


Fig. 2. Photograph of the grown PPTSA single crystal.

1.2. Instrumentation

Investigation of crystal structure was performed by an

XPRT-PRO powder X-ray diffractometer with CuK α radiation ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, 0.1 min^{-1} , 10° to 80°). Perkin-Elmer (model: Spectrum Two) FTIR spectrophotometer with KBr pellet, the presence of chemical bonding and vibrational modes in the title sample PPTSA were affirmed. The spectra showing optical absorption were recorded using a Perkin Elmer UV-Visible spectrometer (model: Lambda 35) with a wavelength range of 190–1100 nm. The spectra of luminescence were captured using a spectrofluorophotometer (Shimadzu/RF6000) with a xenon lamp as the excitation of cause. Under CW laser (532 nm) stimulation, optical characteristics of nonlinear third-order were determined using a Z-scan experiment. The disc diffusion technique was used to explore the biological activity against chosen bacterial species.

II. Results and discussion

Fig. 3 depicts the powder X-ray diffraction pattern of grown PPTSA crystal. This experiment validated the triclinic crystal structure with the space group $P\bar{1}$ and lattice factors $a = 5.9644 \text{ \AA}$, $b = 13.1731 \text{ \AA}$, $c = 13.5968 \text{ \AA}$, and $V = 934.32 \text{ \AA}^3$, which are similar to the published values Table 1 [12, 13].

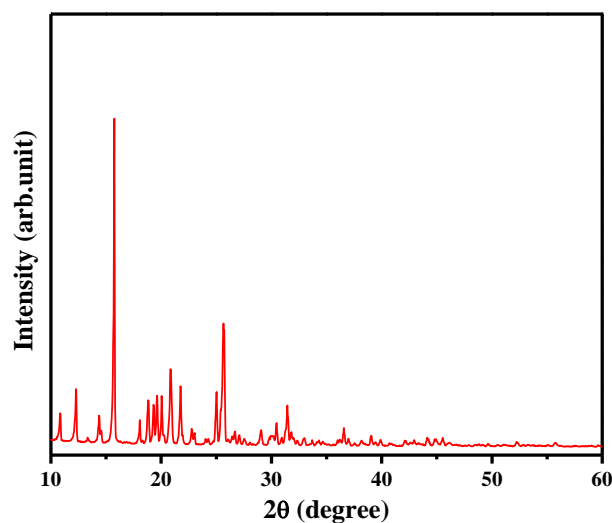


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of PPTSA crystal.

$$D = (k\lambda/\beta\cos\theta) \quad (1)$$

$$\beta \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\eta \sin\theta \quad (2)$$

The micro strain (η) in the grown PPTSA crystal's lattice was estimated using the Hall-Williamson equation $\beta \cos\theta = 4\eta\sin\theta + k\lambda/D$. The slope plotted between $\beta \cos\theta$ versus $4\sin\theta$ as depicted in Fig. 4. The existence of tensile strain in the developed crystal is indicated by a positive strain value 6.70×10^{-4} of the grown PPTSA crystal.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

The dislocation density (δ) influences the characteristics of the crystal and its value is 3.4408×10^{14} (lines/m 2) [14].

Table 1.

Crystallographic data for PPTSA single crystal

Parameters	Present work	Reported reference [13]
Unit cell dimensions	a= 5.9644 Å b= 13.1731 Å c= 13.5968 Å $\alpha= 73.680^\circ, \beta = 110.310^\circ,$ $\gamma = 83.390^\circ$	a= 5.9697 Å b= 13.1609 Å c= 13.6027 Å $\alpha= 73.665^\circ, \beta = 110.2650^\circ,$ $\gamma = 83.348^\circ$
Volume	V= 934.32 Å ³	V= 1017.71 Å ³
Space group	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
System	Triclinic	Triclinic
Crystallite Size (D) nm	53.91 nm	
Dislocation Density (δ)	3.4408×10^{14} lines/m ²	

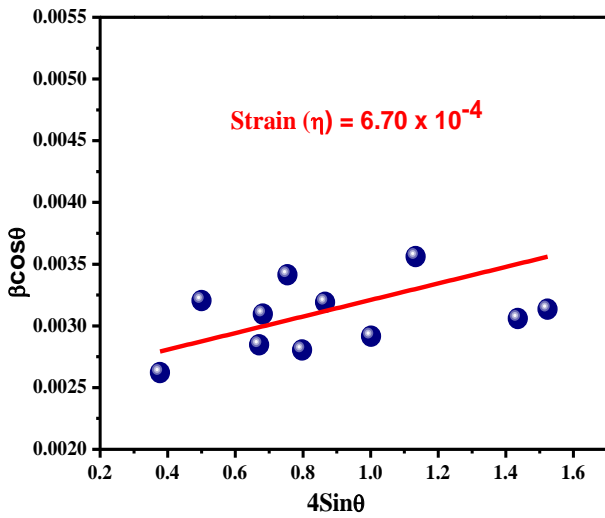


Fig. 4. Williamson-Hall plot of PPTSA crystal.

Fig. 5 displays FT-IR spectrum of grown PPTSA crystal. The N-H stretching of piperazine ions corresponds to vibrations at 3435 cm⁻¹ [15]. The peaks at 3001 cm⁻¹ and 2753 cm⁻¹ suggest the absorption of C-H symmetric and asymmetric bending vibration. The peak of p-toluenesulfonic acid C=C-H stretching mode is 3001 cm⁻¹. Bands at 2816 and 2753 cm⁻¹ suggest attenuation of the C-H stretching mode. The minor peak at 1916 cm⁻¹ is due to the aromatic overtones of p-toluenesulfonic acid [16-17]. The NH₂⁺ deformation is responsible for the peaks at 1624 and 1558 cm⁻¹. At 1459 cm⁻¹, the C=C stretching phase occurred. The peak of the N-H asymmetric bending vibration is 1495 cm⁻¹. Stretching of CH₂ has a peak at 1439 cm⁻¹. At 1396 cm⁻¹, the sulphonate group revealed its stretching vibration. The peak at 1380 cm⁻¹ is caused by CH₂ deformation. The asymmetric and symmetric stretching peaks for the C-N group were 1317 and 1189 cm⁻¹, correspondingly. The C-H group's in-plane and out-of-plane bending modes were 1085 and 737 cm⁻¹, respectively [18]. Table 2 lists all of the wavenumbers as well as the functional groups to which they belong.

The fundamental and crucial quality for piezoelectric, photonic and electro-optic materials is the transparent nature of the formed crystal in the whole spectrum. Electronic transitions in the crystal PPTSA could be understood when incident radiation interacts with the grown crystal. Light absorption allows electrons for the transition in σ and π orbitals from the lower to the higher

energy states. For laser frequency conversion applications, optical transmission window, cut-off wavelength and absorption peak are critical characteristics [19]. The absorption spectrum of PPTSA has been recorded and the lower cut-off wavelength was recorded as 305 nm and no absorbance was found beyond this limit that is displayed in Fig. 6. The suggested value of lower cut-off wavelength should lie between 200-400 nm which could be suitable for the fabrication of laser diodes. The electronic excitations between N and H atoms in piperazine cause the cut-off. The low optical absorption value in the whole visible band implies that grown PPTSA crystals are suited for the production of nonlinear optical systems. The formula is used to calculate the band gap [20],

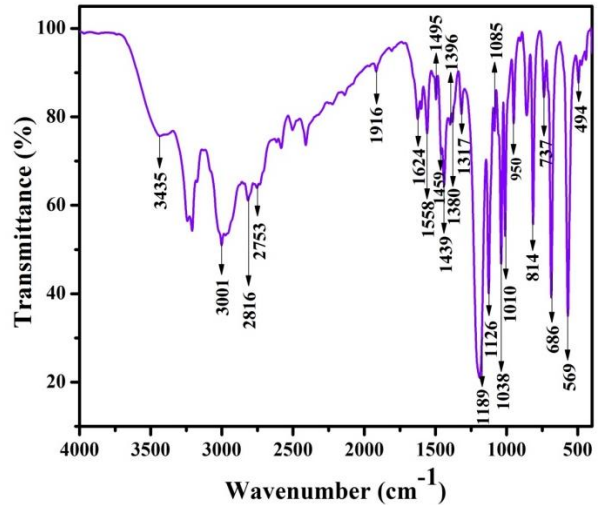


Fig. 5. FTIR spectrum of PPTSA crystal.

$$E_g = \frac{1240}{\lambda} eV \quad (4)$$

It is determined to be 4.06 eV. The measured spectra and band gap value accord well with the published value. The increased optical transmittance might be owing to fewer flaws, which raises the output intensity. This is more appropriate for NLO applications. The optical absorption co-efficient on photon energy could be calculated using the equation below [21],

$$\alpha = \frac{2.3026}{t} \log_{10} \left(\frac{100}{T} \right) \quad (5)$$

Table 2.

Vibration wavenumbers and their associated assignments of PPTSA title compound	
Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignments
3435	N-H stretching
3001	C=C-H symmetric stretching mode
2816	C-H stretching mode
2753	Asymmetric stretching vibrations
1916	p-toluenesulfonic acid
1624	NH ₂ ⁺ deformation
1558	NH ₂ ⁺ deformation
1495	N-H asymmetric bending vibration
1459	C=C stretching
1439	Stretching of CH ₂
1396	Stretching vibration
1380	CH ₂ deformation
1317	C-N group's asymmetric
1189	Symmetric stretching
1126	Asymmetric stretching vibrations of the C-C group
1085	C-H group's in-plane bending modes
1038	C-C group's bending vibration
1010	C-S stretching vibration
950	S-O-C stretching vibration
814	p-toluenesulfonic acid
737	Symmetric and out-of-plane bending modes
686	N-H wagging vibration
596	C-C-N deformations
494	C-N-C deformations

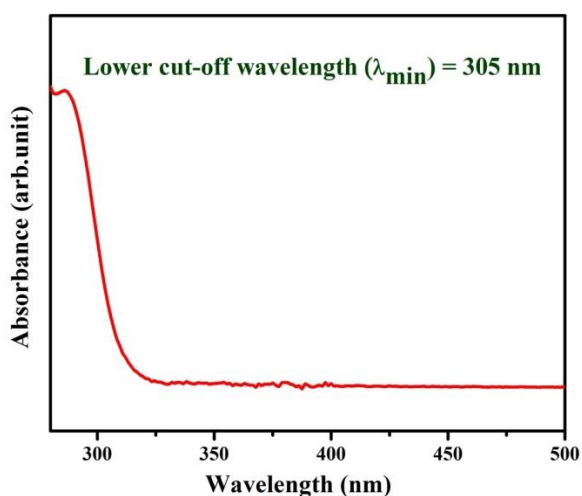


Fig. 6. Absorption spectrum of PPTSA crystal.

Where t is the sample thickness and T is the transmittance (percent). The energy band gap values was calculated using standard relation [22],

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^n \quad (6)$$

Where E_g indicates the band gap and A indicates the constant. The band gap values are determined by plotting against $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, as shown in Fig. 7, and it is 4.06 eV. The theoretically computed band gap value agrees with the observed value. The band gap of the PPTSA crystal demonstrates its better visible field properties.

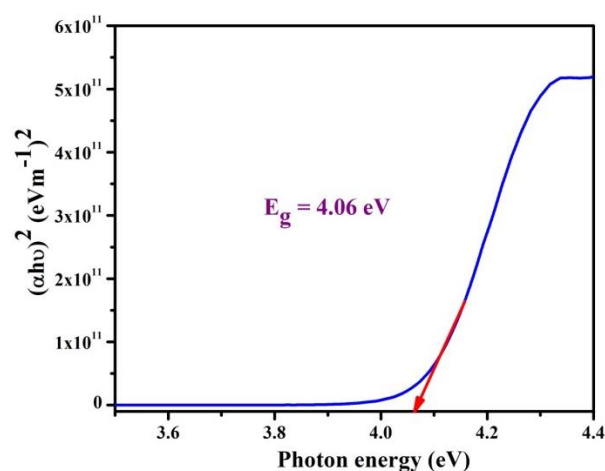


Fig. 7. Tauc's plot of PPTSA crystal.

Fluorescence is vital in medical and scientific studies in aromatic compounds or with many conjugated double bonds that have a high degree of permanence [23]. Good quality of crystal can be analyzed with this instrumentation. The inherent properties of the crystal like crystalline nature, dislocations, structural arrangement and impurities are attributed with the intensity of the emission spectra of the sample [24]. The Photoluminescence spectrum was recorded with the aid of spectrofluorometer for the grown title compound PPTSA and depicted in Fig. 8. When the sample was stimulated with 280 nm, the spectra illustrate a wide elevation pinpointed at 571 nm, indicating yellow radiation. The increased intensity of emission can be used to detect organic organisms. The inclusion of electron-donating group NH and electron-drawing carboxylic group which might increase electron

mobility would result in greater PL emission.

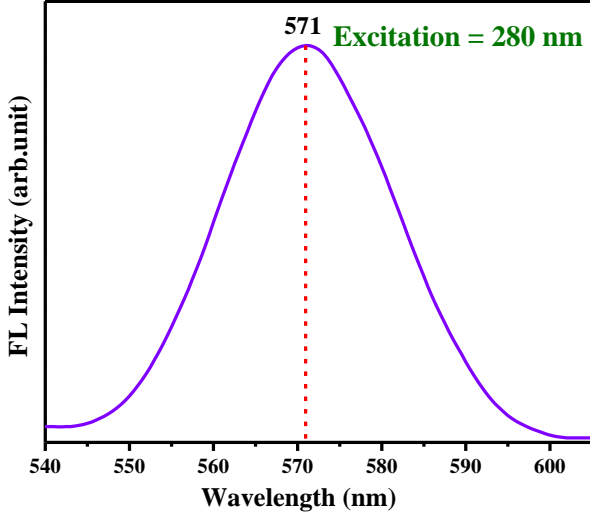


Fig. 8. Luminescence spectra of PPTSA crystal.

The third-order NLO characteristics of PPTSA sample were studied by Z-scan measurements to calculate the nonlinear absorption co-efficient (β), refractive index (n_2), and susceptibility ($\chi^{(3)}$) [25-28]. CW laser (532 nm) with a laser intensity of 100 mW was employed. The title crystal was attached to 90° and displaced along the negative axis. The propagation direction is along the -Z to +Z axis. The sample table can be translated in a variety of ways. Each movement is precisely controlled by a computer. The sample's transmitted intensity was measured and it is sensed by light detector and quantified.

The predicted intensity in a closed aperture (CA) is proportional to the aperture radius (2 mm) and remains

constant throughout the operation. Using an open aperture (OA) approach, intensity was directly recorded by placing a lens in front of the detector to determine the nonlinear absorption co-efficient (β) and an aperture was located between the lens and the front of the detector to determine NLR (n_2). Fig. 9 (a & b) shows the PPTSA crystals CA and OA Z-scan curves, respectively. The refractive index of the grown crystal and their absorption nature directly affect the power of a laser beam. According to the NLR values, the sample generates further focusing or defocusing. The samples CA pattern demonstrates self-defocusing behavior. The OA pattern exhibits reverse saturable absorption. Third-order NLO parameters were calculated using the standard relation [29]. β was determined using OA readings as follows,

$$\beta = \frac{2\sqrt{2}\Delta T}{I_0 L_{\text{eff}}} (m/w) \quad (9)$$

The following equation estimates the samples susceptibility.

$$\chi^{(3)} = \sqrt{(R_e \chi^{(3)})^2 + (I_m \chi^{(3)})^2} \quad (10)$$

Where the components in the expression are given as

$$R_e(\chi^{(3)}) = \frac{10^{-4} \varepsilon_0 c^2 n_0^2 n_2}{\pi} (cm^2/W) \quad (11)$$

$$I_m(\chi^{(3)}) = \frac{10^{-2} \varepsilon_0 c^2 n_0^2 \lambda \beta}{4\pi^2} (cm/W) \quad (12)$$

Where ε_0 (8.854×10^{-12} F/m), n_0 and c are obvious notations. The calculated NLO susceptibility value was found to be 5.316×10^{-7} (esu). Table 3 shows the third-order NLO parameters for the grown PPTSA crystal. The

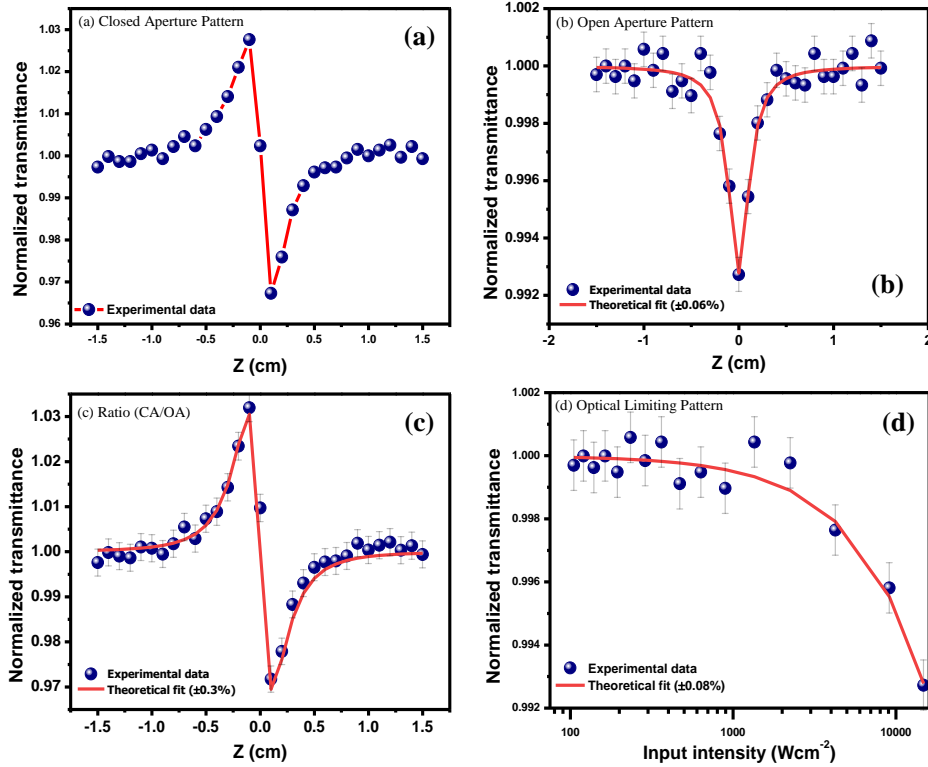


Fig. 9. (a) Closed aperture, (b) Open aperture, (c) Ratio of closed to open aperture z-scan and (d) Optical limiting pattern of PPTSA sample.

material's nonlinear optical properties indicate that it might be employed in optoelectronics devices such as optical limiting, night vision devices, and light emitting diode applications.

The variation of normalized transmittance with respect to the input intensity of laser beam has been displayed in Fig. 9d, is known as optical limiting curve which is plotted from the data extracted from open aperture scan. The plot suggests that the normalized transmittance is linear at low input intensity when the intensity starts increasing at one particular intensity the nonlinearity arises called as onset limiting threshold. The normalized transmittance approaches minimum at $Z=0$. The limiting threshold intensity is found different for different input intensities. This investigation is a valuable tool to fabricate optical limiting devices. The synthesized single crystal has been acknowledged as a potential candidate for optical limiting applications.

In recent years researchers focus on the biomedical

applications in addition to the NLO applications, one among them is antibacterial activity. The titular compound PPTSA was examined against human pathogens gram +Ve (*Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*), and gram -Ve (*Streptococcus aureus*, *Streptococcus Pneumoniae*) through disc diffusion method. The observed inhibition zones in the diffusion plate have been displayed in Fig. 10. Zone of inhibition for evaluating antibacterial activity was taken in the order 40, 50, and 60 μ L respectively in which the grown PPTSA shows an excellent response 24.5 mm (60 μ L) against gram negative *Streptococcus aureus*. This result ensures concentration makes significant impact on inhibition zone (Table 4). As a matter of fact commercially available amoxicillin shows only 15 mm (60 μ L). Characteristics such as intermolecular interaction, solubility, and conductivity may be important in antibacterial activity. Investigating the title compound's for antibacterial properties has demonstrate that the existence of hydrogen bonding interactions boost

Table 3.

NLO parameters of the grown PPTSA single crystal	
Third-order NLO parameters	Values
Laser wavelength	532 (nm)
Focal length of lens used	130 (mm)
Radius of aperture used	1.5 (mm)
Radius of the beam on aperture	3 (mm)
Intensity of the laser at the focus	0.01478 (MW/cm ²)
Reighley range (Z_R)	1.271 (mm)
Nonlinear absorption coefficient (β)	$0.0495 \times 10^{-4} \text{ cm/W}$
Nonlinear refractive index (n_2)	$8.705 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$
Real part of the third order susceptibility [$R_e(\chi^{(3)})$] cm^2/W	$2.039 \times 10^{-7} \text{ esu}$
Imaginary part of the third order susceptibility [$I_m(\chi^{(3)})$] cm/W	$4.910 \times 10^{-7} \text{ esu}$
Third order nonlinear optical susceptibility [$\chi^{(3)}$]	$5.316 \times 10^{-7} \text{ esu}$
Optical Limiting threshold values (OL)	$3.074 \times 10^{-3} (\text{Wcm}^{-2})$

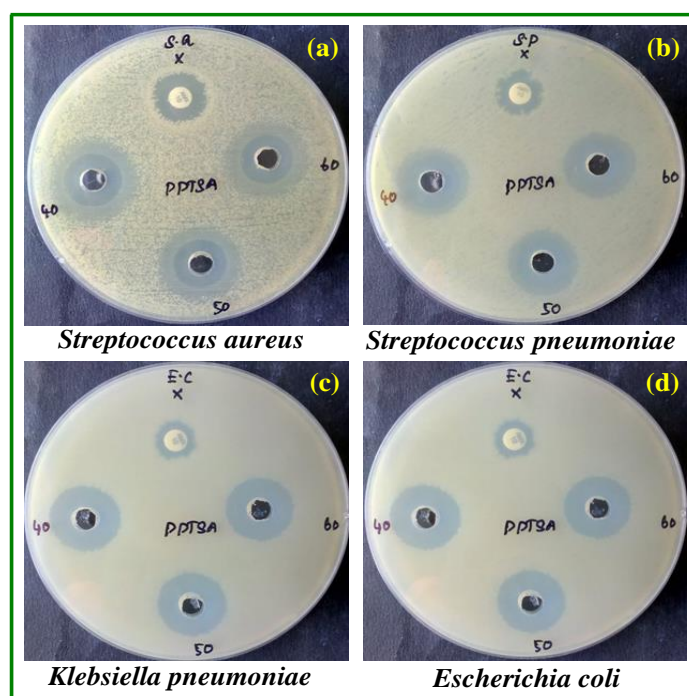


Fig. 10. Antibacterial plate photos of the grown PPTSA crystal (a) *Streptococcus aureus*, (b) *Streptococcus pneumoniae*, (c) *Klebsiella pneumoniae* and (d) *Escherichia coli*.

Table 4

The antibacterial activity of PPTSA single crystal

Test microorganism	Gram reaction	Zone of inhibition (mm)			
		40 (μL)	50 (μL)	60 (μL)	Amx (μL)
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	G+	21	21	22	16
<i>Escherichia coli</i>	G+	19	19	19	11
<i>Streptococcus aureus</i>	G-	24	23	24	15
<i>Streptococcus Pneumoniae</i>	G-	20	20	20	13

antibacterial effectiveness significantly [31-35]. Furthermore, the presence of a free HNCCO moiety promotes the delocalization of π -electrons over the PPTSA molecule, increasing lipophilicity [36]. The enhancement of lipophilicity of the compound retards the normal cell processes via degradation of cell's permeability in turn pathogens are made destroyed. Hence the titular compound could be an effective material for bio medical applications [37-40].

Conclusions

Piperazine (bis) p-toluenesulfonate (PPTSA) crystals were successfully grown at ambient temperature using a slow evaporation approach. Crystallinity of the crystal was confirmed with PXRD and crystallizes *triclinic* and belong to $P\bar{1}$. The functional groups of PPTSA crystal was affirmed by FTIR spectra. The UV-Vis spectrum reveals that the energy band gap value is 4.06 eV. The photoluminescence measurements confirmed that the produced crystal could be used to fabricate LEDs. The grown PPTSA crystal exhibits RSA and self-defocusing nature which are inevitable for optical limiting and switching applications. The title crystal PPTSA was

subjected to antibacterial activity against human pathogen and found that it is a efficient material for drug manufacturing.

Acknowledgements

One of the authors P. Surendran is grateful to UGC-NFHE [F1-17.1/2015-16/NFST-2015-17-ST-TAM-1335] and A. Lakshmanan wish to thank the UGC-RGNF [F1-17.1/2016-17/RGNF-2015-17SC-TAM-21802] New Delhi, India, for the financial support.

Conflicts of interest

We declare that we have no conflicts of interest.

Balakrishnan K. – Ph.D Research Scholar;
Sakthy Priya S. – Ph.D in Physics, Guest Lecturer;
Lakshmanan A. – Ph.D in Physics, Assistant Professor;
Surendran P. – Ph.D in Physics, Guest Lecturer;
Kannan Karthik – Ph.D in Physics, Postdoctoral Fellow;
Geetha P. – Assistant Professor;
Vinitha G. – Assistant Professor;
Kumar P. Praveen – Associate Professor;
Rameshkumar P. – Assistant Professor.

- [1] E. Selvakumar, G. Anandha babu, P. Ramasamy, Rajnikant, T. Uma Devi, R. Meenakshi, A. Chandramohan, *Synthesis, growth, structure and spectroscopic characterization of a new organic nonlinear optical hydrogen bonding complex crystal: 3-Carboxyl anilinium p-toluene sulfonate*, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 125, 114 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.035>.
- [2] K. Sangeetha, S. Thamocharan, R.R. Babu, S.M. Kumar, *Linear and nonlinear optical properties of 4-nitrobenzoic acid (4-NBA) single crystals*, Bull. Mater. Sci. 41, 73 (2018); <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1583-5>.
- [3] R. Aarathi, P. Umarani, C.R. Raja, *Interpretation of molecular structure and third-order nonlinear optical studies of 4-methylbenzylammonium nitrate single crystal*, Appl. Phys. A. 124, 498 (2018); <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1913-x>.
- [4] G. Peramaiyan, R.M. Kumar, G. Bhagavannarayana, *Crystal growth, structural, optical and dielectric studies of ammonium p-toluenesulfonate*, J. Cryst. Growth. 408, 14 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.09.011>.
- [5] V. Thayanithi, P.P. Kumar, *Growth, optical, mechanical and thermal behavior of unidirectionally grown L-Glutaminium p-Toluenesulfonate crystal*, Mater. Res. Express. 6, 46207 (2019); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafd43>.
- [6] S. Sagadevan, P. Murugasen, *Studies on Optical, Mechanical and Electrical Properties of Organic Nonlinear Optical p-Toluidine p-Toluenesulfonate Single Crystal*, J. Cryst. Process Technol. 4, 99 (2014); <https://doi.org/10.4236/jcpt.2014.42013>.
- [7] C. Amirthakumar, B. Valarmathi, I.M. Zahid, G. Vinitha, V. Seetharaman, A. Ramnathan, R.M. Kumar, *Studies on the third order nonlinear optical properties of a novel o-Phenylenediaminium p-Toluenesulfonate single crystal*, Mater. Lett. 247, 25 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.068>.
- [8] G. Shanmugam, S. Brahadeeswaran, *Spectroscopic, thermal and mechanical studies on 4-methylanilinium p-toluenesulfonate – a new organic NLO single crystal*, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 95, 177 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.04.100>.

- [9] M. Suresh, S. Asath Bahadur, S. Athimoolam, *Synthesis, growth and characterization of a new hydrogen bonded organic tosylate crystal: l-alaninium p-toluenesulfonate for second order nonlinear optical applications*, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 27, 4578 (2016); <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4334-7>.
- [10] R. Kaliammal, S. Sudhahar, G. Parvathy, K. Velsankar, K. Sankaranarayanan, *Physicochemical and DFT studies on new organic Bis-(2-amino-6-methylpyridinium) succinate monohydrate good quality single crystal for nonlinear optical applications*, J. Mol. Struct. 1212, 128069 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128069>.
- [11] A. Rathika, M. Antony Lilly Grace, A. Arun Kumar, R. Subramaniyan, R. Suja, *Organic piperazine p-nitrophenol (PPN) single crystal growth and characterization*, Mater. Today Proc. 47, 4741 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.663>.
- [12] A. Suvitha, P. Vivek, P. Murugakoothan, *Nucleation kinetics, growth and characterization of guanidinium 3-nitrobenzoate single crystal*, Opt. - Int. J. Light Electron Opt. 124, 3534 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2012.10.069>.
- [13] P. Rekha, G. Peramaiyan, M. NizamMohideen, R. Mohan Kumar, R. Kanagadurai, *Synthesis, growth, structural and optical studies of a novel organic Piperazine (bis) p-toluenesulfonate single crystal*, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 139, 302 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.12.069>.
- [14] S. Sakthy Priya, K. Balakrishnan, P. Surendran, A. Lakshmanan, S. Pushpalatha, G. Ramalingam, P. Rameshkumar, K. Kaviyarasu, T. Ashok Hegde, G. Vinitha, *Investigations on structural, electrical, and third order nonlinear optical properties of benzimidazolium maleate single crystal*, Mater. Today Proc. 36, 163 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.680>.
- [15] R.U. Mullai, S.R. Kanuru, R. Arul Jothi, S. Gopinath, S. Vetrivel, *Synthesis, growth, thermal, mechanical and optical studies of piperazinium based cupric sulfate (PCS) single crystals: A third order nonlinear optical material*, Opt. Mater. (Amst). 110, 110482 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110482>.
- [16] S. Gunasekaran, B. Anita, *Spectral investigation and normal coordinate analysis of piperazine*, Indian J. Pure Appl. Phys. 46, 833 (2008); <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/3024>.
- [17] S. Chinnasami, M. Manikandan, S. Chandran, R. Paulraj, P. Ramasamy, *Growth, Hirshfeld surfaces, spectral, quantum chemical calculations, photoconductivity and chemical etching analyses of nonlinear optical p-toluidine p-toluenesulfonate single crystal*, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 206, 340 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.08.015>.
- [18] R.R. Kumar, P. Sathya, R. Gopalakrishnan, *Structural, vibrational, thermal and optical studies of organic single crystal: Benzotriazolium p-toluene sulfonate (BTPTS)*, in: AIP Conf. Proc., 20508 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4946559>.
- [19] S.V. Ashvin Santhia, B. Aneeba, S. Vinu, R. Sheela Christy, A.M. Al-Mohaimed, D.A. Al Farraj, *Studies on physicochemical and antibacterial deeds of amino acid based L-Threonine sodium bromide*, Saudi J. Biol. Sci. 27, 2987 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.09.020>.
- [20] S.S.B. Solanki, R.N. Perumal, T. Suthan, *Growth and characterization of propyl 4-hydroxybenzoate single crystal by vertical Bridgman technique*, Mater. Res. Innov. 22, 144 (2018); <https://doi.org/10.1080/14328917.2016.1266428>.
- [21] G. Feng, L. Li, D. Xu, *Optical Properties of CaNb₂O₆ Single Crystals Grown by OF*, Crystals. 11, 928 (2021); <https://doi.org/10.3390/cryst11080928>.
- [22] A.T. Ravichandran, R. Rathika, M. Kumaresavanji, *Growth and Z-scan analysis of semi-organic Bis(picolinic acetate) Zinc(II) single crystal for third order NLO applications*, J. Mol. Struct. 1224, 129048 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129048>.
- [23] V. Subhashini, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, B. Dhanalakshmi, *Growth and characterization of piperazinium 4-nitrophenolate monohydrate (PNP): A third order nonlinear optical material*, Opt. Mater. (Amst). 35, 1327 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.01.032>.
- [24] G. Anandha Babu, P. Ramasamy, *Growth and characterization of 2-amino-4-picolinium toluene sulfonate single crystal*, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 82, 521 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.08.003>.
- [25] V. Siva, S. Asath Bahadur, A. Shameem, A. Murugan, S. Athimoolam, M. Suresh, *Synthesis, supramolecular architecture, thermal and optical behavior of 4-methoxyanilinium perchlorate: A promising third-order NLO material for optical limiting device applications*, Opt. Mater. (Amst). 96, 109290 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109290>.
- [26] V. Siva, A. Shameem, A. Murugan, S. Athimoolam, M. Suresh, S. Asath Bahadur, *A promising guanidinium based metal-organic single crystal for optical power limiting applications*, Chinese J. Phys. 64, 103 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2020.01.001>.
- [27] A. Anandhan, C. Sivasankari, M. Saravanabhavan, V. Siva, K. Senthil, *Synthesis, crystal structure, spectroscopic investigations, physicochemical properties of third-order NLO single crystal for optical applications*, J. Mol. Struct. 1203, 127400 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127400>.
- [28] K. Pichan, S.P. Muthu, R. Perumalsamy, *Crystal growth and characterization of third order nonlinear optical piperazinium bis(4-hydroxybenzenesulphonate) (P4HBS) single crystal*, J. Cryst. Growth. 473, 39 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.05.018>.

- [29] S. Kamaal, M. Mehkoom, M. Muslim, S.M. Afzal, A. Alarifi, M. Afzal, A. Alowais, M. Muddassir, A.N. Albalwi, M. Ahmad, *Crystal Structure, Topological and Hirshfeld Surface Analysis of a Zn(II) Zwitterionic Schiff Base Complex Exhibiting Nonlinear Optical (NLO) Properties Using Z-Scan Technique*, Crystals. 11, 508 (2021); <https://doi.org/10.3390/cryst11050508>.
- [30] K. Nivetha, K. Aravinth, K. Senthil, S. Kalainathan, *Evaluation of structural, spectral, thermal and optical properties of an efficient centrosymmetric organic single crystal 2-[2-(4-diethylamino-phenyl)-vinyl]-1-methyl pyridinium tetrafluoroborate for nonlinear optical applications*, J. Mol. Struct. 1225, 129082 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129082>.
- [31] M. Tamil Elakkiya, K. Anitha, *CCDC 1541880: Experimental Crystal Structure Determination*, Mater. Lett. 235, 202 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.015>.
- [32] S. Sakthy Priya, K. Balakrishnan, P. Surendran, A. Lakshmanan, S. Pushpalatha, P. Rameshkumar, P. Geetha, K. Kannan, T.A. Hegde, G. Vinitha, *Investigation on nonlinear optical and antibacterial properties of organic single crystal: p-Toluidinium L-Tartrate*, Chem. Data Collect. 31, 100640 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100640>.
- [33] V. Revathi, K. Karthik, H. Mahdizadeh, *Antibacterial activity and physico-chemical properties of metal-organic single crystal: Zinc (Tris) thiourea chloride*, Chem. Data Collect. 24, 100279 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100279>.
- [34] S.S. Priya, K. Balakrishnan, P. Surendran, A. Lakshmanan, P. Geetha, P. Rameshkumar, T.A. Hegde, G. Vinitha, A.A. Raj, *Investigations on Structural, Mechanical, Optical, Electrical, Third-Order Nonlinear Optical and Antibacterial Activity of 4-Aminopyridine Monophthalate Single Crystal*, J. Electron. Mater. 50, 291 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08497-w>.
- [35] K. Kannan, D. Radhika, S. Vijayalakshmi, K.K. Sadasivuni, A. A. Ojiaku, U. Verma, *Facile fabrication of CuO nanoparticles via microwave-assisted method: photocatalytic, antimicrobial and anticancer enhancing performance*, Int. J. Environ. Anal. Chem. 102, 1095 (2022); <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1733543>.
- [36] G.B. Dani RK, P.R. Srivastava M, Y.R. Gondwal M, *Synthesis, Characterization, Single Crystal Structural Studies, Antibacterial Activity and DFT Investigations of 2-Chloro-5-Ethoxy-3,6- Bis(Methylamino)-1,4-Benzoquinone*, Pharm. Anal. Acta. 6, 1 (2015); <https://doi.org/10.4172/2153-2435.1000418>.
- [37] V. Beena, S. Ajitha, S.L. Rayar, C. Parvathiraja, K. Kannan, G. Palani, *Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activities of ZnSe Nanoparticles*, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 31, 4390 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02053-7>.
- [38] P. Surendran, A. Lakshmanan, S.S. Priya, K. Balakrishnan, P. Rameshkumar, K. Kannan, P. Geetha, T.A. Hegde, G. Vinitha, *Bioinspired fluorescence carbon quantum dots extracted from natural honey: Efficient material for photonic and antibacterial applications*, Nano-Structures and Nano-Objects. 24, 100589 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100589>.
- [39] K. Kannan, D. Radhika, D. Gnanasangeetha, S.K. Lakkaboyana, K.K. Sadasivuni, K. Gurushankar, M.M. Hanafiah, *Photocatalytic and antimicrobial properties of microwave synthesized mixed metal oxide nanocomposite*, Inorg. Chem. Commun. 125, 108429 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108429>.
- [40] A. Lakshmanan, P. Surendran, S. Sakthy Priya, K. Balakrishnan, P. Geetha, P. Rameshkumar, T.A. Hegde, G. Vinitha, K. Kannan, *Investigations on structural, optical, dielectric, electronic polarizability, Z-scan and antibacterial properties of Ni/Zn/Fe₂O₄ nanoparticles fabricated by microwave-assisted combustion method*, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 402, 112794 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112794>.

К. Балакрішнан¹, С. Сакті Прія^{1,2}, А. Лакшманан^{1,3}, П. Сурендран^{1,4},
Картік Каннан⁵, П. Гіта⁶, Г. Вініта⁷, П. Правін Кумар⁸, П. Рамешкумар^{8*}

Дослідження структурної, оптичної нелінійності та антибактеріальної активності монокристалу піперазину (bis) р-толуолсульфонату для оптичних обмежень та біологічних застосувань

¹Університет Бхаратідасану, Путанампатті, Індія;

²Урядовий коледж мистецтв Арігнар Анна, Намаккал, Тамілнаду, Індія;

³Інженерний коледж МАМ, Сіруганур, Тіручіраппаллі, Тамілнаду, Індія;

⁴Державний коледж мистецтв і науки, Комарапалаям, Тамілнаду, Індія;

⁵Відділ хімічних наук і Центр радикальних досліджень, Аріельський університет, Аріель, Ізраїль;

⁶Державний жіночий коледж Куейд-І-Міллат (автономний), Тамілнаду, Індія;

⁷Школа передових наук, VIT Ченнай, Таміл Наду, Індія;

⁸Президентський коледж (автономний), Ченаук, Триплікан, Ченнай, Тамілнаду, Індія, rameshkumarevr@gmail.com

Органічний монокристал піперазин (bis) р-толуолсульфонат (PPTSA) синтезовано і вирощено при температурі навколишнього середовища шляхом процесу повільного випаровування із використанням метанолу у якості розчинника. Вирощено кристал PPTSA відноситься до *триклінної* системи і належить до просторової групи P1. Для перевірки параметрів ґратки застосовано метод порошкової рентгенівської дифракції. Аналіз і конформацію функціональних груп і зв'язків проводили за допомогою спектрального дослідження FT-IR. Оптичні характеристики досліджено із використанням спектру UV-Vis, зокрема, досліджено оптичне поглинання, розрахована довжина хвилі відсікання. Для оцінки світлових характеристик вирощеного кристала досліджено спектри фотолюмінесценції. Розраховані параметри NLO, такі як β , n_2 та $\chi^{(3)}$, були встановлені, відповідно, як 0.0495×10^{-4} (cm/W), 8.705×10^{-10} (cm²/W), 5.316×10^{-7} (esu), виявлене порогове оптичне обмеження склало 3.074×10^{-3} (Wcm⁻²). Здійснено антибактеріальні дослідження для вивчення біологічної активності проти вибраних мікробів харчового походження.

Ключові слова: вирощування кристалів, оптичний матеріал, оптичне обмеження, антибактеріальна дія.

УДК: 538.9, 31.15.A, 31.15.E, 31.15.ec, 538.91, 31.15.es, 71.15.m, 31.15.p, 73.22f, 73.63.Fg ISSN 1729-4428

Р.М. Балабай, М.В. Науменко

Синергетичні властивості масивів нанодротів β -Ga₂O₃

Криворізький державний педагогічний університет, Кривий Ріг, Україна, nikemar13@gmail.com

Методами теорії функціоналу електронної густини та *ab initio* псевдопотенціалу розраховано просторові розподіли густини валентних електронів, розподіли густини електронних станів та Кулонівські потенціали вздовж визначених напрямків у межах масивів нанодротів β -Ga₂O₃ різних форм перерізу та розташування один відносно одного. Встановлені синергетичні властивості масивів дротів, визначена ступінь впливу дротів один на одного в залежності від геометричних параметрів їх взаємного розташування в масиві та електронні характеристики масиву дротів як єдиного цілого.

Ключові слова: β -Ga₂O₃, масиви нанодротів, функціонал електронної густини, *ab initio* псевдопотенціал, розподіл густини валентних електронів, розподіл густини електронних станів, Кулонівський потенціал, синергетичні властивості.

Подано до редакції 10.10.2022; прийнято до друку 17.02. 2023.

Вступ і постановка задачі

Нанотрубки та нанодроти на сьогодні успішно вирощуються з різноманітних матеріалів [1-16] і привертають увагу завдяки своїм мезоскопічним фазам, які забезпечують їх нові фізичні властивості для застосування у пристроях [17]. Були зроблені зусилля для виготовлення нанотрубок на основі β -Ga₂O₃, але нанотрубки, про які повідомлялося [18], були переважно непорядкованими або нахиленими.

Вирощування великомасштабних матриць циліндричних структур на основі β -Ga₂O₃ з однорідною морфологією все ще є величезною проблемою. На цей момент є небагато повідомлень про виготовлення масивів нанодротів β -Ga₂O₃ шляхом травлення індуктивно зв'язаною плазмою [19-27]; синтезовані з використанням техніки хімічного осадження з парової фази за допомогою водню [28]; моноклінні, вертикально орієнтовані нанодроти β -Ga₂O₃, що отримані гідротермальним шляхом і відпалені [29] (рис. 1).

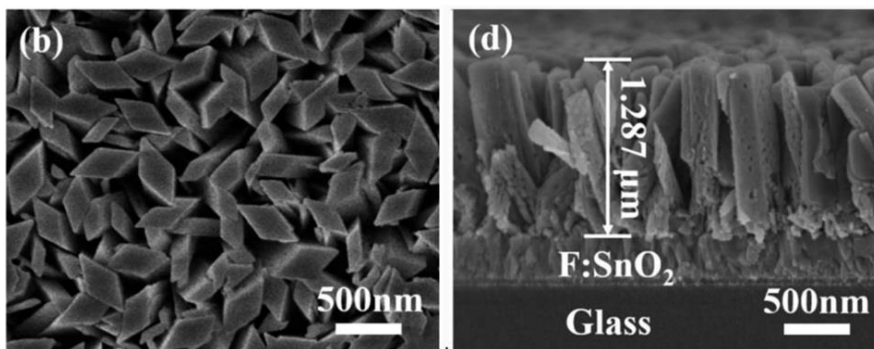


Рис. 1. Зображення сканувальним електронним мікроскопом при великому збільшенні вертикально вирівняних масивів нанодротів β -Ga₂O₃, вирощених на підкладці скла з покриттям оксиду олова з домішками фтору (зліва - вигляд зверху), та поперечний переріз масиву нанодротів (справа) [29].

Джонсон та інші [30] удосконалили метод вирошування «пар-рідина-тверде тіло» для синтезу нанодротів з оксиду індію, оксиду галію та оксиду олова шляхом використання хімічного транспорту парів із наночастинками золота як каталізаторами. Їм вдалося синтезувати монокристалічні нанодрооти діаметром 40-100 нм та довжиною понад 10-100 мікрон.

Алхалайлі та інші [31] проаналізували характерну структуру та морфологію нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ щодо їх застосування для УФ-фотодетекторів. Нанодрооти мають велику площу поверхні, малий діаметр, внутрішнє розсіювання та високий коефіцієнт фотопровідності, що може дозволити УФ-фотодетекторам на їх основі досягти високої чутливості. Також нанодрооти мінімізують вплив дефектів решітки та теплової невідповідності під час процесу росту, що спрощує виробництво високопродуктивних пристроїв. Крім того, однією із переваг використання нанодротів є здатність посилювати поглинання світла та обмежувати світло для підвищення світлочутливості.

Завдяки своїм структурним особливостям і потенційним ефектам квантового обмеження у напівпровідникових нанодротах та нанотрубках реалізуються унікальні електричні та оптичні властивості. Метт Лоу та інші [32], Хао Цзен та інші [33] вважають, що ці напівпровідникові наноструктури є важливими елементами в широкому діапазоні перспективних застосувань для нанорозмірних пристроїв завдяки їхньому широкому діапазону композицій і зонних структур. Поточні дослідження зосереджені на раціональному синтетичному контролі одновимірних нанорозмірних будівельних блоків, новій характеристиці властивостей і виготовленні пристроїв на основі нанодротяних будівельних блоків, а також інтеграції нанодротяних елементів у складній функціональній архітектурі.

Необхідне всебічне розуміння синергетичного зв'язку структурної морфології масивів нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з електронними властивостями масиву в цілому. Наша робота присвячена чисельному визначенню характеристик електронної підсистеми модельних масивів нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ різного перерізу та геометрії упакування. Основними методами дослідження були теорії функціоналу електронної густини та *ab initio* псевдопотенціалу. За допомогою авторської програми [34] розраховано просторові розподіли густини валентних електронів, розподіли густини електронних станів та Кулонівські потенціали вздовж визначених напрямків у межах масиву нанодротів.

I. Методи та моделі обчислення

Розрахунковий комп'ютерний експеримент із перших принципів було виконано за алгоритмом, що описано у роботах [35-37]. Оскільки алгоритм розрахунку передбачав трансляційну симетрію в досліджуваній атомній системі, спочатку була створена штучна супергратка орторомбічного типу.

Симетрія супергратки дозволяла ставити Декартову систему у відповідність до кристалографічної. Об'єкти дослідження визначали параметри одиничної комірки супергратки та атомного базису. Об'єктами розрахунку були нескінченні масиви нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ різного діаметру, однакової висоти, різних форм перерізу: циліндричної та паралелограмної. Розташовувалися дроти один відносно одного з дотриманням прямокутної симетрії.

Визначалися основні стани підсистеми валентних електронів модельних масивів нанодротів за допомогою самоузгодженого розв'язку рівнянь Кона-Шема у локальному наближенні при фіксованих атомних остовах. Розрахунки проводились за наступних умов: інтегрування по зоні Бриллюена штучної супергратки було замінено розрахунком у Г-точці; ітерації самоузгодження припинялися, якщо результати розрахунку поточної ітерації збігалися з попередньою із наперед заданою похибкою, їх кількість змінювалася в залежності від об'єкта, що обчислювався, але, зазвичай, наші результати збігалися після 3-6 ітерацій; хвильові функції Кона-Шема бути записані у формі функцій Блоха, розкладених по базису плоских хвиль; кількість плоских хвиль у розкладі хвильової функції урізали шляхом пробних розрахунків та оцінки фізичності отриманих результатів (просторовий розподіл електронної густини, величина розриву в енергетичному електронному спектрі між останнім зайнятим станом і першим незайнятим, загальні уявлення про модельовану наноструктуру або оцінка отриманих результатів у порівнянні з результатами, отриманими іншими авторами), кількість плоских хвиль вибирали приблизно 20-25 хвиль на один атом базису; атомний базис не оптимізувався; взаємодія валентних електронів з іонними остовами оброблялися з використанням псевдопотенціалу із перших принципів Бечелета-Хеменна-Шлетера.

Досліджувалися синергетичні властивості електронної підсистеми масиву дротів, тобто визначався ступінь впливу дротів один на одного в залежності від геометричних параметрів їх взаємного розташування в масиві та електронні характеристики масиву дротів як єдиного цілого. Вплив можливої ростової підкладки масиву дротів не враховувався.

Відповідні значення параметрів одиничної комірки супергратки та координати атомів в базисі дозволило нам змодельовати нескінченні масиви дротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. На Рис. 2 наводяться зображення у різних ракурсах чисельно відтворених періодично розташованих в площині XY циліндричних нанодротів з висотою $h = 1,57$ нм, різними діаметрами $2 \cdot R$ (0,61 або 0,95 нм, тонкі або товсті), розділені вакуумом і розташовані один відносно одного згідно квадратної симетрії на змінних відстанях g (відстані між центрами циліндрів на рисунку позначено як «а»). Дроти у вигляді циліндра мали симетричний переріз – коло, інші типи дротів – призмоподібні – мали просторові кути між обмежуючими гранями та розміри граней, що відповідають моноклінній сингонії $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Параметр «с» (напрямок Z) одиничної комірки супергратки підбиралося так, щоб уникнути взаємодії

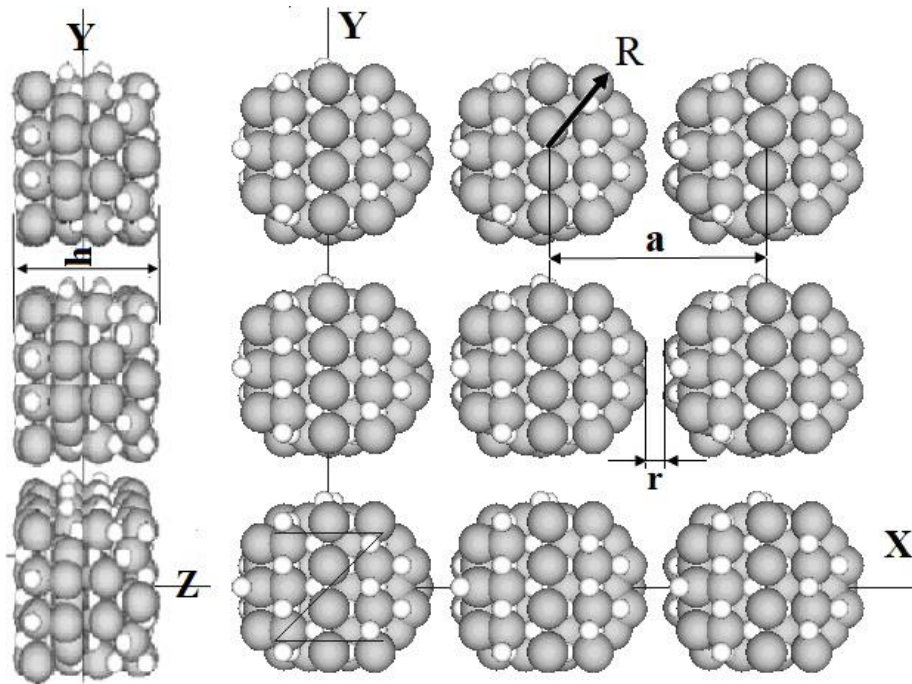


Рис. 2. Фрагменти нескінченного масиву дротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Показані товсті нанодроти в різних ракурсах: зліва – в площині ZY, справа – в площині XY. Сірі сфери – атоми Ga, білі сфери – атоми O.

між атомами масиву нанодротів, що транслюються у напрямку Z, тоді як взаємодія у напрямках X, Y виявлялася. Кількість атомів у базисі складала для тонких дротів циліндричної та призмоподібної форм – 60 атомів, для товстих циліндричної форми – 120 атомів.

II. Результати та їх обговорення

Для визначення кількісних характеристик взаємодії між нанодротоми в масиві за рахунок дальнодійних електричних сил були розраховані Кулонівські потенціали, індуковані валентними електронами, вздовж різних напрямків масива нанодротів (рис. 3). Ознакою того, що взаємодія між електронною підсистемою проводів зникає, ми вважали рівність нулеві Кулонівського потенціалу в області між дротами.

Встановлено, що взаємодія між дротами циліндричної форми проявляється, починаючи з

відстані між ними від 0,71 нм для тонких дротів, від 0,37 нм для товстих (рис. 4-5).

Спостерігалось очевидне зростання значень Кулонівських потенціалів, індукованих електронною підсистемою, коли дроти в масиві наближалися один до одного. При цьому це зростання інтенсивніше відбувалося для тонких дротів. Схожість характеру зміни Кулонівських потенціалів, що розраховані у різних напрямках масиву циліндричних дротів, та близькість їх чисельних значень свідчить про ізотропність електричних властивостей масиву, а деяка відмінність пов'язана з неправильним колом у перерізі дроту та з різними за типом атомами, якими викладена бокова його поверхня. Збільшення значень Кулонівських потенціалів, індукованих електронною підсистемою та пропорційний їй густині заряду, в області між дротами корелює зі зменшенням інтенсивності просторових розподілів густини валентних електронів всередині дротів, особливо, це помітно в масиві тонких дротів (рис. 6).

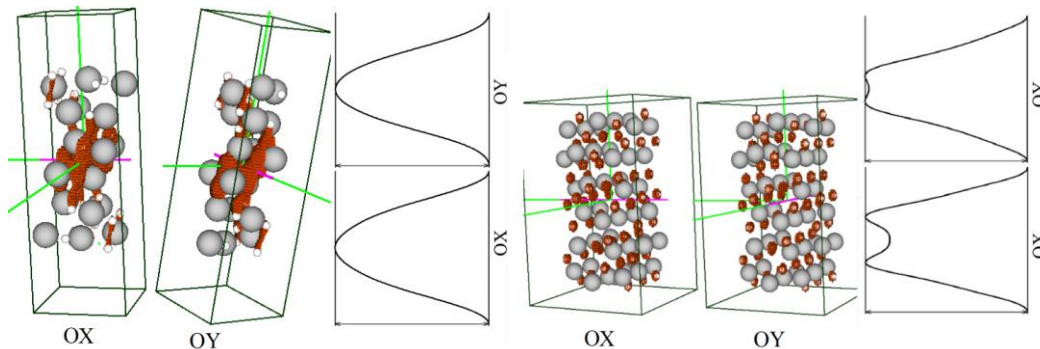


Рис. 3. Напрямки вздовж масивів тонких (зліва) та товстих (справа) нанодротів для розрахунку Кулонівських потенціалів та їх позначення: OX, OY. Наведена одинична комірка з електронною густиною максимального ізо-значення, що містить один дріт; операція трансляція, що задіяна в алгоритмі розрахунку реалізує нескінченний масив дротів у площині XY. Наведені приклади отриманих потенціальних розподілів.

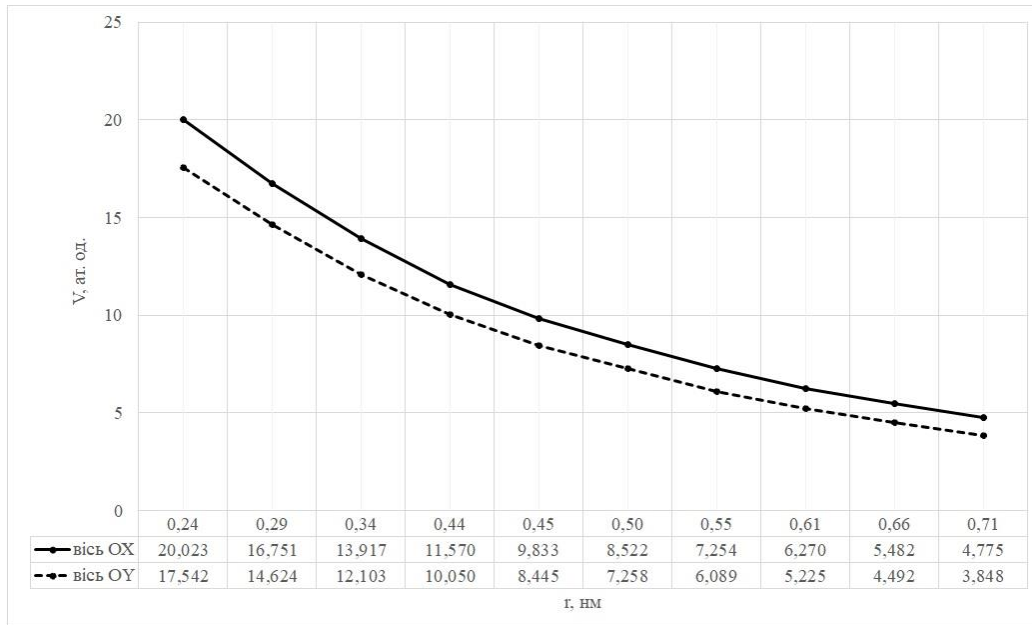


Рис. 4. Значення Кулонівських потенціалів, розрахованих посередині між дротами на вказаних на рис.2 напрямках у масиві тонких дротів, в залежності від відстані між ними.

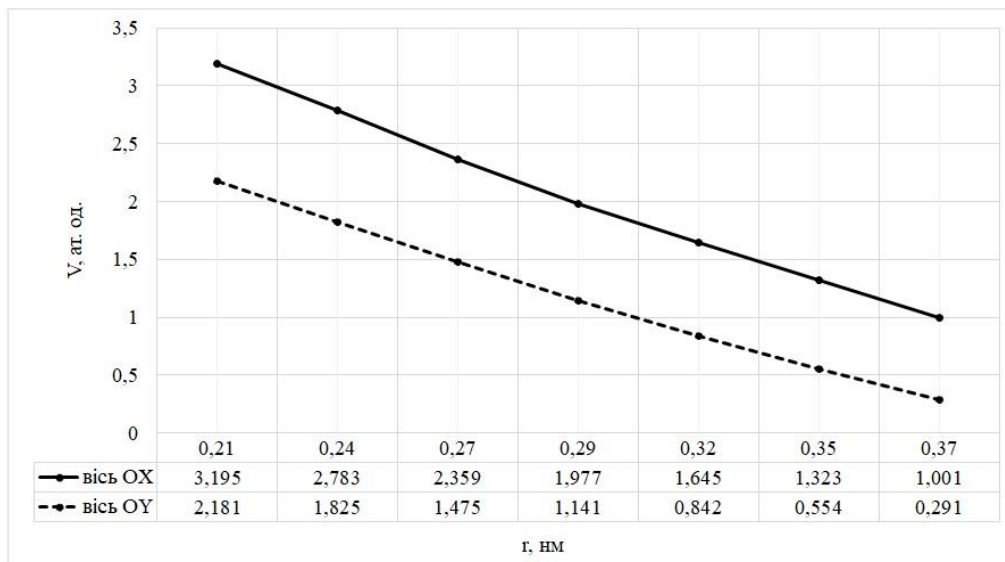


Рис. 5. Значення Кулонівських потенціалів, розрахованих посередині між дротами на вказаних на рис. 2 напрямках у масиві товстих дротів, в залежності від відстані між ними.

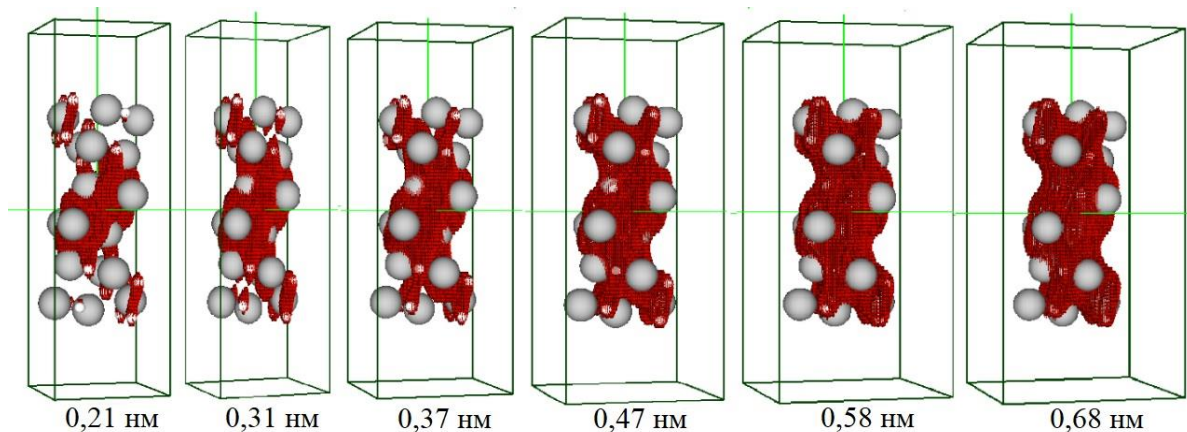


Рис. 6. Просторові розподіли густини валентних електронів в інтервалі ізо-значень 0.8-0.7 від максимального в масиві тонких дротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при зміні відстані між ними від 0,21 нм до 0,68 нм.

Свідченням наявності синергетичного (колективного) ефекту в електронних властивостях масиву близько розташованих товстих дротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ є зменшення ширини електронної забороненої зони. А саме, далеко розташовані один від одного дроти демонструють властивості поодинокого кластера і мають значну ширину забороненої зони (НОМО-LUMO) – близько 180 еВ. Тоді як близько розташовані дроти демонструють властивості впорядкованої взаємодіючої метаструктури і значно менший розмір забороненої зони – близько 40 еВ (рис. 7). При цьому, характер зміни величини забороненої зони при зменшенні відстані між дротами є монотонним.

Що стосується масиву тонких дротів, то характер зміни величини електронної забороненої зони в залежності від відстані між дротами є немонотонним, і при відстані між ними біля 0,50 нм величина забороненої зони була найбільшою. Решта отриманих значень були майже на порядок меншими ніж для масиву товстих дротів (рис. 8).

Масивам призмоподібних дротів, що обмежені гранями, характерними моноклінній сингонії $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, притаманні анізотропні електричні властивості, так як, по-перше, площа поверхні взаємодіючих граней дротів-призм у напрямку ОУ в чотири рази більша ніж у напрямку ОХ та, по-друге, розташовані дроти один відносно одного згідно прямокутної, але не квадратної симетрії (рис. 9). Цей факт відбивається на розподілах Кулонівських потенціалів (рис. 10-11). А саме, всі розподіли різні за формою та різняться за величиною. При цьому, очікувана більша інтенсивність взаємодії між гранями дротів, що мають більшу площу, не справдилася. Навпаки, між цими гранями фіксувалися потенціали меншої величини, що, мабуть, визначалося незавершеними атомними зв'язками, котрі були активнішими на гранях меншої

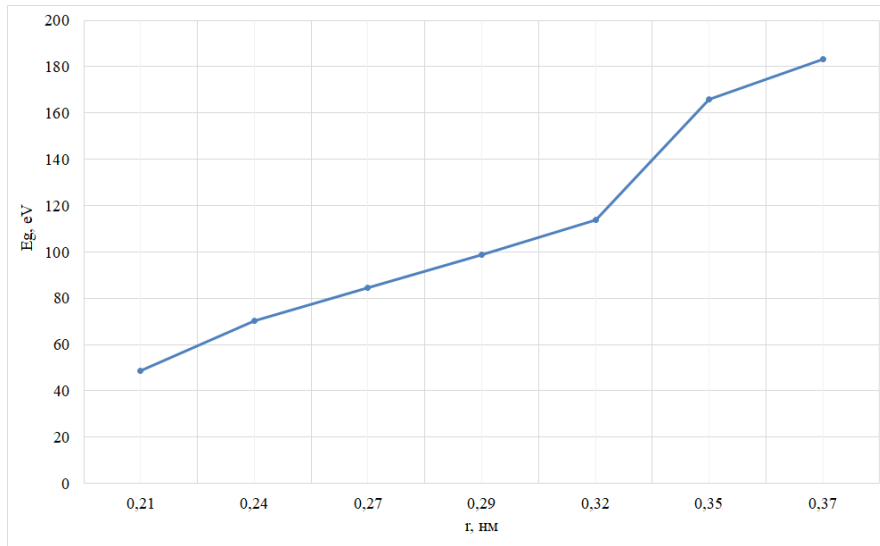


Рис. 7. Залежність ширини електронної забороненої зони впорядкованої метаструктури – масив товстих дротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ циліндричної форми – від відстані між дротами.

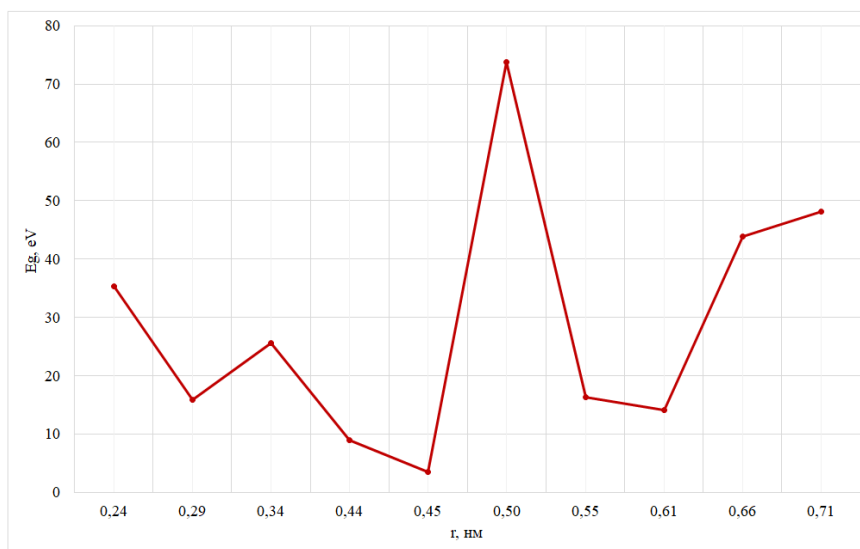


Рис. 8. Залежність ширини електронної забороненої зони впорядкованої метаструктури -масив тонких дротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ циліндричної форми – від відстані між дротами.

Синергетичні властивості масивів нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

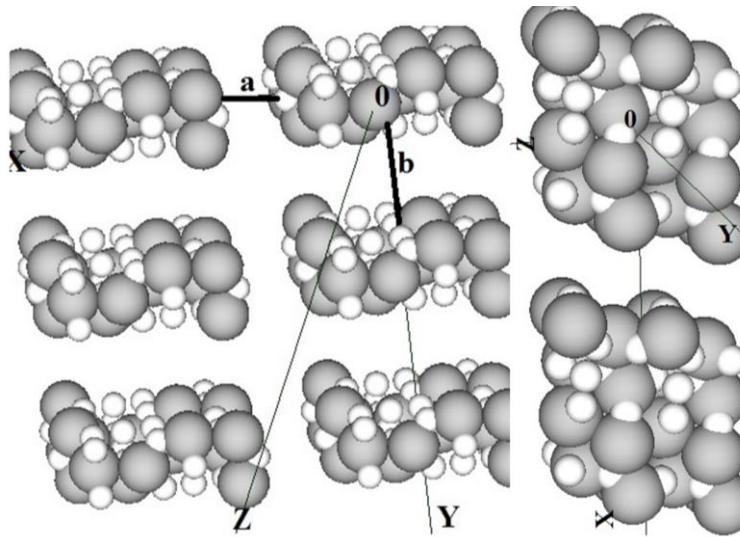


Рис. 9. Напрямки вздовж масивів призмоподібних нанодротів, що обмежені гранями, характерними моноклінній сингонії $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, для обчислення Кулонівських потенціалів та їх позначення: OX, OY. Символами «a», «b» позначені відстані між дротами.

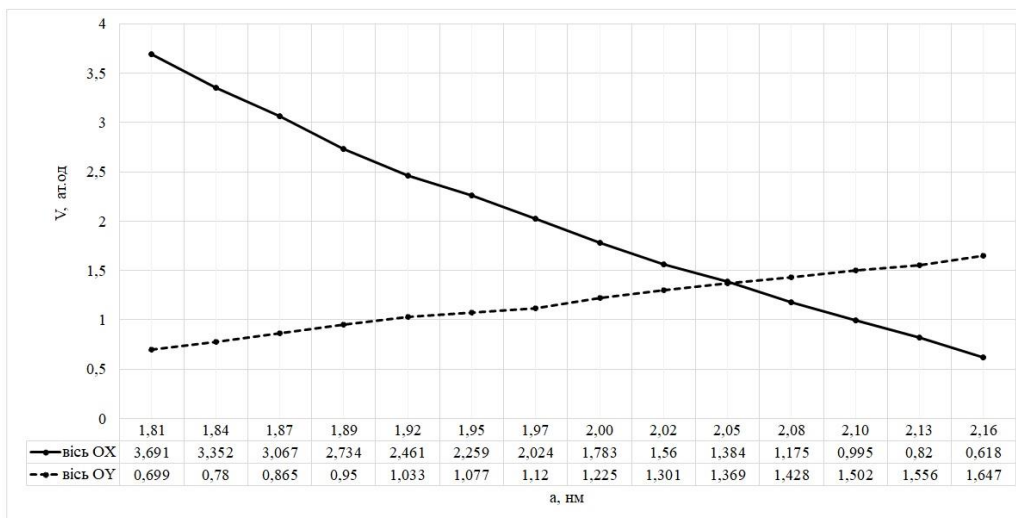


Рис. 10. Значення Кулонівських потенціалів, розрахованих посередині між призмоподібними дротами на вказаних на рис. 9 напрямках у масиві, в залежності від відстані між ними. Відстань «a» між дротами змінювалася, відстань «b» була зафіксована на величині 1,8 нм.

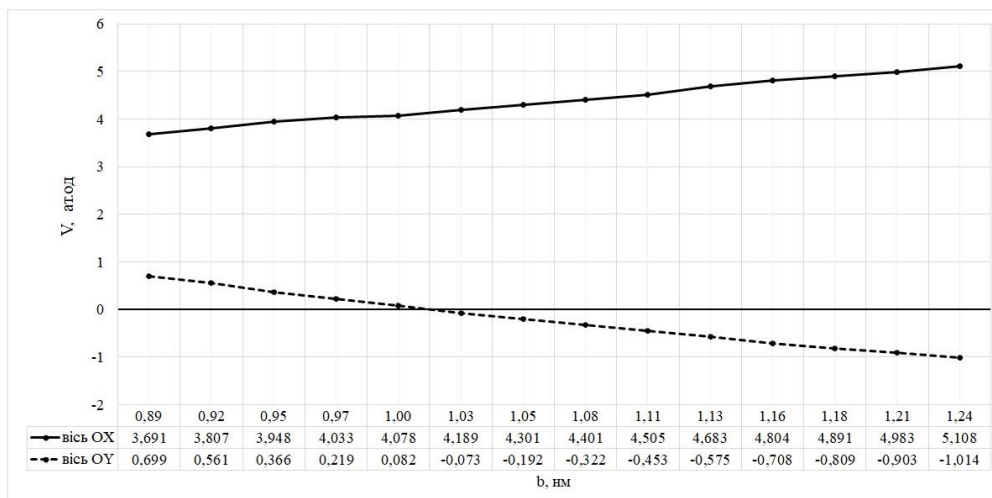


Рис. 11. Значення Кулонівських потенціалів, розрахованих посередині між призмоподібними дротами на вказаних на рис. 9 напрямках у масиві, в залежності від відстані між ними. Відстань «b» між дротами змінювалася, відстань «a» була зафіксована на величині 0,9 нм.

площі, тобто у напрямку ОХ. Щодо величин електронної забороненої зони масиву призмоподібних дротів, то їх в залежності від відстані між є немонотонною.

Висновки

Методами теорії функціоналу електронної густини та *ab initio* псевдопотенціалу розраховано просторові розподіли густини валентних електронів, розподіли густини електронних станів та Кулонівські потенціали вздовж визначених напрямків у межах масивів нанодротів β -Ga₂O₃ різних форм перерізу та розташування один відносно одного. Встановлені синергетичні властивості масивів дротів, визначена

ступінь впливу дротів один на одного в залежності від геометричних параметрів їх взаємного розташування в масиві та електронні характеристики масиву дротів як єдиного цілого. Масиви дротів β -Ga₂O₃ циліндричної форми та більшого діаметру виявляють більш контрольовані та фізично аргументовані синергетичні електронні характеристики ніж масиви дротів циліндричної форми меншого діаметру та призмоподібної форми.

Балабай Р.М. – докторка фіз.-мат. наук, професорка кафедри фізики та методики її навчання;
Науменко М.В. – студентка PhD, кафедра фізики та методики її навчання..

- [1] B. Cheng, E. T. Samulski, *Fabrication and characterization of nanotubular semiconductor oxides In₂O₃ and Ga₂O₃*, Journal of Materials Chemistry, 11, 2901 (2001); <https://doi.org/10.1039/B108167E>.
- [2] B. Zhang, P.-X. Gao, *Metal oxide nanoarrays for chemical sensing: a review of fabrication methods, sensing modes, and their inter-correlations*, Front. Mater. 6(55) (2019); <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00055>.
- [3] Y. Zhang, J. Yang; Q. Li, X. Cao, *Preparation of Ga₂O₃ nanoribbons and tubes by electrospinning*, J. Cryst. Growth, 308, 180 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.07.036>.
- [4] N. W. Gong, M. Y. Lu, C. Y. Wang, Y. Chen, L. J. Chen, *Au(Si)-filled β -Ga₂O₃ nanotubes as wide range high-temperature nanothermometers*. Appl. Phys. Lett., 92, 073101 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.2840574>.
- [5] H. Jiang, Y. Chen, Q. Zhou, Y. Su, H. Xiao, L. Zhu, *Temperature dependence of Ga₂O₃ micro/nanostructures via vapor phase growth*, Mater. Chem. Phys., 103, 14 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.031>.
- [6] T. Braniste, and et al., *Aero-Ga₂O₃ Nanomaterial Electromagnetically Transparent from Microwaves to Terahertz for Internet of Things Applications*, Nanomaterials, 10(6), 1047 (2020); <https://doi.org/10.3390/nano10061047>.
- [7] Ziyao Zhou, Changyong Lan, SenPo Yip, Renjie Wei, Dapan Li, Lei Shu, Johnny C. Ho, *Towards high-mobility In₂xGa_{2-2x}O₃ nanowire field-effect transistors*, Nano Research, 11 (11), 5935 (2018); <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2106-9>
- [8] G. F. Yang, and et al. *Fabrication of GaN Nanocolumns with Semipolar Plane Using Ni nano-island masks*, Semicond. Technol., 36, 417 (2011).
- [9] H. S. Kim, G. Y. Yeom, J. W. Lee, T. I. Kim, *Characteristics of inductively coupled Cl₂/BCl₃ plasmas during GaN etching*, J. Vac. Sci. Technol. A, 17, 2214 (1999); <https://doi.org/10.1116/1.581749>.
- [10] M. Y. Hsieh, C. Y. Wang, L. Y. Chen, M. Y. Ke, J. Huang, *InGaN-GaN nanorod light emitting arrays fabricated by silica nanomasks*, IEEE J. Quantum Electron., 44, 468 (2008); <https://doi.org/10.1109/JQE.2007.916665>
- [11] J. Lin, R. Zong, M. Zhou, Y. Zhu, *Photoelectric catalytic degradation of methylene blue by C₆₀-modified TiO₂ nanotube array*, Appl. Catal. B Environ., 89, 425 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.12.025>.
- [12] T. J. Hsueh, S. J. Chang, C. L. Hsu, Y. R. Lin, I. C. Chen, *ZnO nanotube ethanol gas sensors*, J. Electrochem. Soc., 155, K152 (2008); <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2952535>.
- [13] A. Star, Y. Lu, K. Bradley, G. Grüner, *Nanotube optoelectronic memory devices*, Nano Lett., 4, 1587 (2004); <https://doi.org/10.1021/nl049337f>.
- [14] J. Han, Z. Liu, K. Guo, B. Wang, X. Zhang, T. Hong, *High-efficiency photoelectrochemical electrodes based on ZnIn₂S₄ sensitized ZnO nanotube arrays*, Appl. Catal. B Environ., 163, 179 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.040>.
- [15] Z. Zhuang, and et al. *High color rendering index hybrid III-nitride/nanocrystals white light-emitting diodes*, Adv. Funct. Mater., 26, 36 (2016); <https://doi.org/10.1002/adfm.201502870>.
- [16] B. Liu, and et al. *Hybrid light emitters and UV solar-blind avalanche photodiodes based on iii-nitride semiconductors*, Adv. Mater., 32, 1904354 (2020); <https://doi.org/10.1002/adma.201904354>.
- [17] Y. C. Choi, and et al., *Catalytic growth of beta-Ga₂O₃ nanowires by arc discharge*, Adv. Mater., 12 (10), [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200005\)12:10<746::AID-ADMA746>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:10<746::AID-ADMA746>3.0.CO;2-N).
- [18] S. Ding, L. Zhang, Y. Li, X. Xiu, Z. Xie, T. Tao, B. Liu, P. Chen, R. Zhang, Y. Zheng, *A selective etching route for large-scale fabrication of β -Ga₂O₃ micro-/nanotube arrays*, Nanomaterials, 11, 3327 (2021); <https://doi.org/10.3390/nano11123327>.
- [19] H. Liang, Y. Chen, X. Xia, C. Zhang, R. Shen, Y. Liu, Y. Luo, G. Du, *A preliminary study of SF₆ based inductively coupled plasma etching techniques for beta gallium trioxide thin film*, Mater. Sci. Semicond. Proc., 39, 582 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.065>.
- [20] J. E. Hogan, S.W. Kaun, E. Ahmadi, Y. Oshima, J. S. Speck, *Chlorine-based dry etching of β -Ga₂O₃*, Semicond. Sci. Technol., 31, 065006 (2016); <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/6/065006>.

- [21] J. Yang, S. Ahn, F. Ren, S. Pearton, R. Khanna, K. Bevlín, D. Geerpuram, A. Kuramata, *Inductively coupled plasma etching of bulk, single-crystal Ga₂O₃*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 35, 031205 (2017); <https://doi.org/10.1116/1.4982714>.
- [22] Z. Lin, X. Xiu, S. Zhang, X. Hua, Z. Xie, R. Zhang, P. Han, Y. Zheng, *Arrays of GaN nano-pillars fabricated by nickel nano-island mask*, *Mater. Lett.*, 108, 250 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.005>.
- [23] L. Zhang, X. Xiu, Y. Li, Y. Zhu, X. Hua, Z. Xie, T. Tao, B. Liu, P. Chen, R. Zhang, and et al. *Solar-blind ultraviolet photodetector based on vertically aligned single-crystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowire arrays*, *Nanophotonics*, 9, 4497 (2020); <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0295>.
- [24] S. Wang, Y. W. Li, X. Q. Xiu, and et al. *Synthesis and characterization of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ @GaN nanowires*, *Chin. Phys. B*, 28, 028104 (2019); <https://doi.org/10.1088/1674-1056/28/2/028104>.
- [25] T. Yamada, J. Ito, R. Asahara, K. Watanabe, M. Nozaki, S. Nakazawa, Y. Anda, M. Ishida, T. Ueda, A. Yoshigoe, and et al., *Comprehensive study on initial thermal oxidation of GaN (0001) surface and subsequent oxide growth in dry oxygen ambient*, *J. Appl. Phys.*, 121, 035303 (2017); <https://doi.org/10.1063/1.4974458>.
- [26] J. H. Choi, M. H. Ham, W. Lee, J. M. Myoung, *Fabrication and characterization of GaN/amorphous Ga₂O₃ nanocables through thermal oxidation*, *Solid State Commun.*, 142, 437 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.034>.
- [27] L. Zhang, Y. Li, X. Xiu, G. Xin, Z. Xie, T. Tao, B. Liu, P. Chen, R. Zhang, Y. Zheng, *Preparation of vertically aligned GaN@Ga₂O₃ core-shell heterostructured nanowire arrays and their photocatalytic activity for degradation of Rhodamine B.*, *Superlattices Microstruct.*, 143, 106556 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106556>.
- [28] [28] J.P. Rex and et al., *The influence of deposition temperature on the structural, morphological and optical properties of micro-size structures of beta-Ga₂O₃*, *Results in Physics*, 14, 102475 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102475>.
- [29] W. Shunli, and et al., *$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanorod arrays with high light-to-electron conversion for solar-blind deep ultraviolet photodetection*, *RSC Adv.*, 9, 6064 (2019); <https://doi.org/10.1039/c8ra10371b>.
- [30] M. C. Johnson, Shaul Aloni, D. E. McCready, E. D. Bourret-Courchesne, *Controlled vapor-liquid-solid growth of indium, gallium, and tin oxide nanowires via chemical vapor transport*, *Crystal Growth & Design*, 6(8), 1936 (2006); <https://doi.org/10.1021/cg050524g>.
- [31] B. Alhalaili, and et al. *Gallium oxide nanowires for UV detection with enhanced growth and material properties*, *Scientific Reports*, 10, 21434 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78326-x>.
- [32] M. Law, J. Goldberger, P. Yang, *Semiconductor nanowires and nanotubes*, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34, 83 (2004); <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.040203.112300>.
- [33] Hao Zeng and et al. *Metal-oxide nanowire molecular sensors and their promises*, *Chemosensors*, 9(2), 41 (2021); <https://doi.org/10.3390/chemosensors9020041>.
- [34] Ab initio calculation. Web source: <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics>.
- [35] R. Balabai, M. Naumenko, *Methodology of converting of the coordinates of the basis atoms in a unit cell of crystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, specified in a monoclinic crystallographic system, in the laboratory cartesian coordinates for computer applications*, *Photoelectronics*, 29, 12-20 (2020); <https://doi.org/10.18524/0235-2435.2020.29.225463>.
- [36] R. Balabai, V. Zdeschits, M. Naumenko, *Mechanical modification of electronic properties of ultrathin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films*, *Ukrainian Journal of Physics*, 66(12), 1048 (2021); <https://doi.org/10.15407/ujpe66.12.1048>.
- [37] R. Balabai, O. Bondarenko, M. Naumenko, *Energy levels of acceptor impurities in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanostructures*, *Materials Today: Proceedings*, 62(9), 5838-5844 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.365>.

R.M. Balabai, M.V. Naumenko

Synergistic Properties of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Nanowire Arrays

Kryvyi Rih State Pedagogical University, Kryvyi Rih, Ukraine, nikemar13@gmail.com

Using the methods of electron density functional and ab initio pseudopotential, the spatial distributions of valence electron density, the density of electronic states, and Coulomb potentials along the specified directions within the arrays of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires with different cross-sectional shapes and positions in arrays were calculated. Synergistic properties of arrays of wires are established. The degree of influence of the wires on each other is determined depending on the geometric parameters of their mutual location in the array. The electronic characteristics of the array of wires as a whole are determined.

Keywords: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, nanowire arrays, electron density functional, ab initio pseudopotential, valence electron density distribution, electron state density distribution, Coulomb potential, synergistic properties.

З. Микитюк¹, Г. Барило¹, І. Кремер¹, Ю. Качурак¹, О. Самойлов², І. Когут³

Нелінійні особливості переходу рідкокристалічної суміші в ізотропний стан під дією парів спиртів

¹Кафедра електронної інженерії, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна,
yurii.m.kahcurak@lpnu.ua

²Відділ наноструктурних матеріалів, Інститут сцинтиляційних матеріалів, НАН України, м. Харків, Україна,
samoilovisma@gmail.com

³Кафедра комп'ютерної інженерії та електроніки, Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
м. Івано-Франківськ, Україна, igor.kohut@pnu.edu.ua

Проведено дослідження роботи оптичного датчика для визначення концентрації спиртів, зокрема, метанолу, етанолу та ізопропанолу, на основі рідкокристалічного чутливого елементу. Чутливий елемент представляє собою суміш холестеричного рідкого кристалу СВ15 та нематичної домішки Е7. Досліджується детектування та реакція чутливого елементу на присутність парів спиртів.

Ключові слова: оптичний сенсор, Е7, пари спиртів, СВ15.

Подано до редакції 08.10.2022; прийнято до друку 23.01.2023.

Вступ

Оптичні газові сенсори на основі рідкокристалічних чутливих елементів є перспективним напрямком дослідження в галузі електроніки на сьогодні [1-3]. Такі сенсори можуть виявляти речовини в газоподібному стані, зокрема гази-маркери патологічних станів, а також цілу низку органічних речовин, перевищення концентрації яких на виробництвах є недопустимими.

Спирти, зокрема метанол, етанол та ізопропанол, які було досліджено, є легкозаймистими, безбарвними та легкорозчинними у воді речовинами. Їх основне застосування припадає на медичну та хімічну галузі, також можливе використання в якості палива. Усі названі речовини є різною мірою токсичними для людського організму [4, 5].

Так етанол може бути присутній у суміші газів видиху людини та слугувати біомаркером патологічних станів, найбільш явним з яких є алкогольне сп'яніння. Крім того вимірювання концентрації етанолу може бути необхідним і в інших галузях, наприклад, на хімічних виробництвах,

спиртзаводах, тощо.

Метанол в свою чергу є більш токсичним за етанол, тому представляє собою більшу небезпеку для людей [5]. Вимірювання його концентрації на виробництвах також є важливим, крім того за рахунок рідкокристалічного чутливого елементу, можна отримати можливість розрізняти за видом характеристичних графіків метанол та етанол. Така можливість може стати в нагоді для виявлення неякісного алкоголю, де дорожчий етанол може бути замінено метанолом.

Для проведення вищезазначених вимірювань, на сьогодні в основному використовують методи хроматографії та мас-спектрометрії [6, 7]. Ці методи потребують присутність кваліфікованого персоналу для проведення вимірювань, затратні в плані часу, а також потребують спеціалізованого дорогого обладнання. Впровадження нових технологій аналізу суміші газів видиху для проведення діагностики хвороб обмежується на сьогодні низкою факторів, зокрема чутливістю до певних речовин та відносною універсальністю сенсорів.

I. Чутливий елемент

В проведеному дослідженні чутливий елемент оптичного сенсора представляє собою рідкокристалічну холестерико-нематичну суміш, що складається з нематичного рідкого кристалу E7 та активної домішки CB15 [8]. Кількісно, присутність оптично активної домішки в суміші складає 37%. Така кількість холестеричної домішки дозволяє суміші бути стабільною та добре реагувати на зміну концентрації речовини-аналіту в навколишньому середовищі.

Визначення наявності та концентрації парів спиртів в досліджуваному об'ємі ґрунтується на зміні оптичних властивостей рідкокристалічної суміші під дією аналіту.

Аналіз взаємодії спиртів, як великих та подібних між собою структурно органічних молекул зі рідкокристалічною сумішшю чутливого елемента близький до взаємодії подібного сенсора з парами ацетону[9].

Спирти є похідними вуглеводнів, в молекулах яких один або декілька атомів водню замінено гідроксильними групами -ОН. Класифікувати спирти можна за кількістю наявних гідроксильних груп – на одноатомні, двоатомні та багатоатомні [10, 11]. Так, в даній роботі в якості досліджуваних речовин представлені одноатомні спирти – метиловий (СН₃ОН), етиловий (С₂Н₅ОН) та ізопропіловий (СН₃СН(ОН)СН₃).

Спирти виявляють слабкі кислотні властивості, такі властивості обумовлені високою полярністю зв'язку в гідроксильній групі. Полярність молекул спиртів можна охарактеризувати дипольними моментами, так етиловий спирт має дипольний момент 1,68 Д, метиловий спирт – 1,69 Д, ізопропіловий спирт – 1,66 Д [12, 13].

Так, розглядаючи рідкокристалічну суміш E7, яка складається з чотирьох різних, проте подібних за структурою рідкокристалічних речовин – похідних ціанобіфенілів (4-алкіл-4-ціанобіфеніли), можемо вважати її однорідною, так як будь-яка специфічна взаємодія між різними компонентами відсутня. Загальна структура та відсотковий склад суміші E7 приведено на рис. 1.

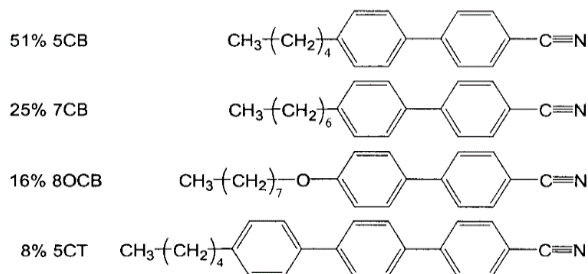


Рис. 1. Рідкокристалічні речовини, що містяться в суміші E7 та їх відсоткове співвідношення.

Оптично-активна домішка холестеричного рідкого кристалу CB15 має загальну структуру подібну до складових суміші E7 [14]. А саме, CB15 відрізняється від 5CB заміною радикала пентил на розгалужений 2-метилбутил з асиметричним атомом вуглецю, завдяки чому, вона індукує спіральне

закручування в системі, проте істотні зміни в орієнтаційному впорядкуванні не спостерігаються. В цілому використовувана рідкокристалічна суміш E7 та CB15 може вважатися якісно однорідною. Тобто отримуємо холестеричну матрицю, що може взаємодіяти з молекулами спиртів.

Процес зміни оптичних характеристик рідкокристалічної суміші під дією спиртів ґрунтується на зміні кроку холестеричної спіралі при взаємодії, що описується виразом (1). Даний вираз відображає зміну кроку холестеричної спіралі в першому наближенні.

$$p^{-1} = p_0^{-1}(1 - w) + k_p w(1 - w) + p_a^{-1} w \quad (1)$$

Подальший принцип взаємодії спиртів з рідкокристалічною сумішшю аналогічний, взаємодії з ацетоном[15]. Так, при підвищенні концентрації парів спирту та досягненні певної критичної концентрації, параметр орієнтаційного порядку рідкокристалічної суміші знижується до порогового значення, після чого відбувається перехід суміші в ізотропну фазу [16-18]. Зворотній фазовий перехід відбувається аналогічно при зменшенні концентрації парів спирту, в такому випадку спостерігаємо відновлення початкового кольору рідкокристалічної суміші. Ці процеси відображають базис, який покладено в основу роботи поданого рідкокристалічного оптичного сенсора.

Також на основі попередніх дослідів аналогічних сенсорів, можна зробити висновок про те, що зміни з часом в процесі абсорбції випаруваних речовин якісно однакові для всіх трьох кривих кольору та певною мірою відображають зміни ступеню оптичного пропускання [19-21]. Ці зміни приймаємо за аналітичний критерій дії спиртів.

II. Фотодіодний приймач для визначення характеристик чутливого рідкокристалічного елемента

Визначення інтенсивностей трьох спектральних складових та подальша побудова графіків переходу рідкокристалічного чутливого елемента в ізотропний стан проводиться за допомогою приймального фотодіодного модуля TCS3490[22].

Основою приймача є сегментований круговий фотодіодний модуль, що складається з 16 окремих фотодіодів. По 4 фотодіоди на кожен спектральну складову, - червоні, зелені, сині та інфрачервоні (рис. 2).

Кожна спектральна складова послугоується окремим аналогово цифровим конвертером. Високий динамічний діапазон, що складає 1 до 1000000 та швидкодія дозволяють використовувати модуль для вимірювання рівню навколишнього освітлення, визначення колірної температури, контролю промислових процесів та медичної діагностики.

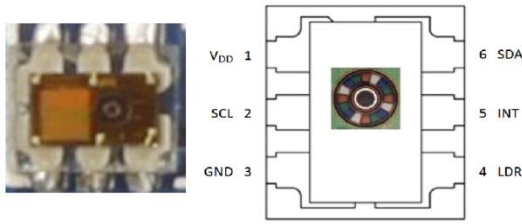


Рис. 2. Вигляд та загальна структура фоточутливого елемента TCS34903.

Спектральні характеристики модуля цілком задовільні для отримання перехідних характеристик рідкокристалічного чутливого елемента. Загальні спектральні характеристики приймального модуля приведено на рис. 3.

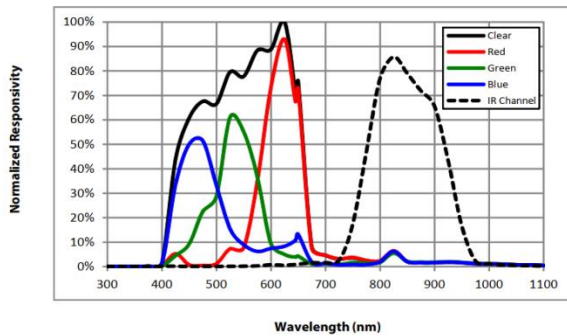


Рис.3. Спектральні характеристики приймального фотодіодного модуля TCS34903 [22].

В даному випадку для проведення дослідження знімаємо три спектральні складові. Інфрачервоний спектр не використовується, через значно меншу, близько ста разів, отриману інтенсивність, проте в цілому повторює типовий вигляд та характеристичні точки інших трьох складових. Інші складові та загальну структуру апаратної частини сенсора приведено в роботі [9].

III. Експериментальна частина

Проведені вимірювання зміни інтенсивностей пропускання оптичного рідкокристалічного сенсора під дією різних спиртів, також показали схожість з аналогічними дослідженнями взаємодії рідкокристалічного сенсора з ацетоном.

Так, дослід з етанолом, результати якого приведені на рис 4, 5 чітко візуалізують перехідні процеси, що відбуваються в чутливому елементі.

В загальному можемо спостерігати декілька типових ділянок при переході чутливого елемента в ізотропний стан. Так перша ділянка представляє собою повільне наростання інтенсивностей пропускання всіх трьох складових спектру. Друга ділянка представляє собою пік тригер, що вказує на початок інтенсивного переходу суміші в ізотропний стан, при цьому інтенсивності пропускання спочатку дещо знижуються, особливо для червоної складової. Наступна ділянка відображає стрімкий перехід та збільшення інтенсивностей пропускання, особливо для зеленої та блакитної складових. Наступний пік відображає момент початку зворотнього процесу та,

відповідно, переходу чутливого елемента в початковий стан.

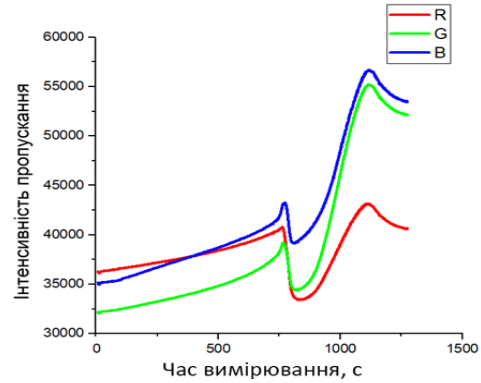


Рис. 4. Крива зміни інтенсивності пропускання чутливого рідкокристалічного елемента під дією етанолу з концентрацією 0,5 мл.

Для відображеного на рис. 5 дослід з підвищеною до 1 мл концентрацією етилового спирту можна спостерігати невелике зменшення часу проходження переходу. Крім цього присутня особлива характеристична точка, що з'являлась в досліді з ацетоном, а саме пересічення інтенсивностей зеленої та блакитної складових спектру.

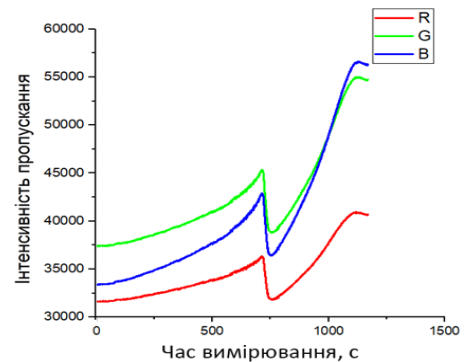


Рис. 5. Крива зміни інтенсивностей пропускання для чутливого рідкокристалічного елемента під дією етанолу з концентрацією 1 мл.

Взаємодія з метиловим спиртом, як видно на рис.6, є значно слабшою – незважаючи на більшу концентрацію (2 мл), реєстровані зміни інтенсивності пропускання істотно менші, і ознак зміни фазового стану не спостерігається.

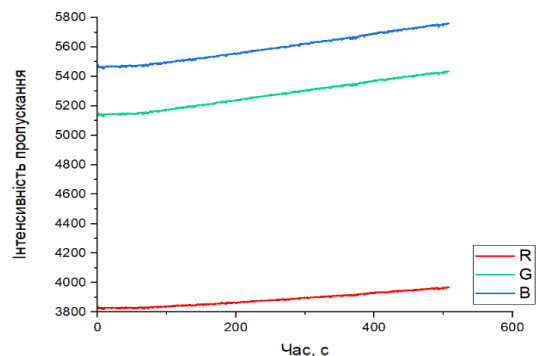


Рис. 6. Графік зміни інтенсивностей пропускання рідкокристалічного чутливого елемента при взаємодії з парами метилового спирту, концентрацією 2 мл.

Наступною в об'єм сенсора було поміщено суміш

метилового на ізопропилового спирту в пропорціях 50 на 50. Реакція даної суміші близька до взаємодії чутливого елементу з етиловим спиртом. Концентрація суміші в дослідженнях складала 0,5 (рис. 7) та 1 мл (рис. 8).

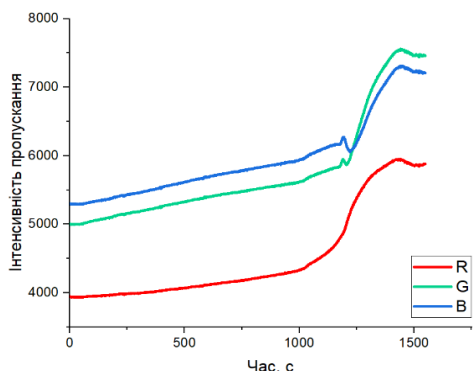


Рис. 7. Графік переходу в ізотропний стан чутливого рідкокристалічного елементу під дією суміші метилового та ізопропилового спиртів з концентрацією 0.5 мл.

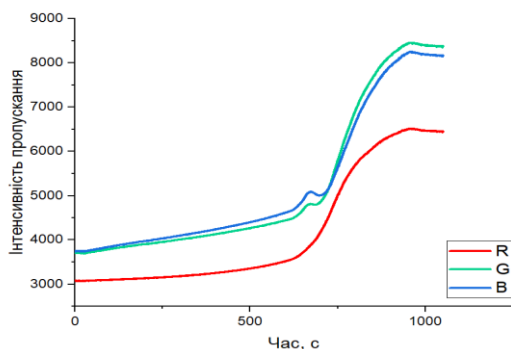


Рис. 8. Графік переходу в ізотропний стан чутливого рідкокристалічного елементу під дією суміші метилового та ізопропилового спиртів з концентрацією 1 мл.

Результати вимірювань співпадають з очікуваннями та відповідають аналогічним результатам, що проводилися з іншими органічними розчинниками, зокрема, - ацетоном.

Висновки

В результаті проведеного дослідження взаємодії трьох представників спиртів з рідкокристалічним чутливим елементом отримано результати, що добре корелюють з попередніми дослідженнями. Відносно низька взаємодія метилового спирту з чутливим елементом сенсора може компенсуватися нагрівом спирту перед поміщенням в вимірювальний об'єм сенсора. Загалом при взаємодії зі спиртами рідкокристалічна суміш на основі нематика E7 та холестерика CB15 показує дещо гіршу чутливість, ніж при взаємодії з ацетоном.

Іншим вагомим результатом є підтвердження загальної типової форми графіків, що ілюструють перехід рідкокристалічної суміші в ізотропний стан. На відміну від прогнозованого лінійного переходу, з швидкою стрибкоподібною реакцією чутливого елементу при досягненні критичної концентрації речовини аналіту, ми вже в другій серії експериментів отримали чітку реакцію розтягнуту в часі, з характерними точками.

Отримані результати дуже схожі на прояв так званої, «блакитної фази» використаної рідкокристалічної суміші [23-25]. Попередньо встановлено, що «блакитна фаза» для деяких рідкокристалічних сумішей в переважній більшості проявляється під дією температури, а не при взаємодії з оточуючими речовинами, проте дослідження продовжуються [26]. Подальші дослідження будуть спрямовані на встановлення відповідності між відомим переходом даної рідкокристалічної суміші в «блакитну фазу» під дією температури, та отриманими переходами при взаємодії з речовинами аналітами.

Микитюк З. – проф., доктор фізико-математичних наук;
Баріло Г. – проф., доктор технічних наук;
Кремер І. – доцент, кандидат технічних наук;
Качурак Ю. – аспірант;
Самойлов О. – дослідник, кандидат фізико-математичних наук;
Козут І. – проф., доктор технічних наук.

- [1] Lukas Pschyklenk, et al. *Optical gas sensing with encapsulated chiral-nematic liquid crystals*, ACS Applied Polymer Materials, 2.5, 1925(2020); <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00142>.
- [2] Xiaokang Ding and Yang Kun-Lin, *Liquid crystal based optical sensor for detection of vaporous butylamine in air*, Sensors and Actuators B: Chemical, 173, 607 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.067>.
- [3] O. Aksimentyeva, Z. Mykytyuk, A. Fechan, O. Sushynskyy, & B. Tsizh, *Cholesteric liquid crystal doped by nanosize magnetite as an active medium of optical gas sensor*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 589 (1), 83 (2014); <https://doi.org/10.1080/15421406.2013.872354>.
- [4] I. Rusyn, & R. Bataller, *Alcohol and toxicity*, Journal of hepatology, 59 (2), 387 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jhep.2013.01.035>.
- [5] M. S. Hayreh, S. S. Hayreh, G. L. Baumbach, P. Cancilla, G. Martin-Amat, T. R. Tephly, ... & A. B. Makar, *Methyl alcohol poisoning: III, Ocular toxicity*, Archives of Ophthalmology, 95 (10), 1851 (1977); <https://doi.org/10.1001/archophth.1977.04450100153022>.
- [6] F. W. Karasek, M. J. Cohen, & D. I. Carroll, (1971), *Trace studies of alcohols in the plasma chromatograph—mass spectrometer*, Journal of Chromatographic science, 9 (7), 390 (1971); <https://doi.org/10.1093/chromsci/9.7.390>.

- [7] J. M. E. Quirke, A. C. L. Dams, & G. J. Van Berkel, *Chemical derivatization for electrospray ionization mass spectrometry. 1. Alkyl halides, alcohols, phenols, thiols, and amine*, Analytical chemistry, 66 (8), 1302 (1994); <https://doi.org/10.1021/ac00080a016>.
- [8] J. Peláez, & M. Wilson, *Molecular orientational and dipolar correlation in the liquid crystal mixture E7: a molecular dynamics simulation study at a fully atomistic level*, Physical Chemistry Chemical Physics, 9 (23), 2968 (2007); <https://doi.org/10.1039/B614422E>.
- [9] Z. Mykytiuk, H. Barylo, I. Kremer, M. Ivakh, Y. Kachurak & I. Kogut, *Features of the transition to the isotropic state of the liquid crystal sensitive element of the gas sensor under the action of acetone vapor*, Physics and Chemistry of Solid State, 23 (3), 473 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.473-477>.
- [10] O. L. Chapman, & R. W. King, *Classification of alcohols by nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Journal of the American Chemical Society, 86 (6), 1256 (1964); <https://doi.org/10.1021/ja01060a068>.
- [11] R. J. Bradley, *Chemical properties of alcohols and their protein binding sites*. Cellular and Molecular Life Sciences CMLS, 57(2), 265 (2000); <https://doi.org/10.1007/PL00000689>.
- [12] H. A. Rizk, & I. M. Elanwar, *Dipole moments of glycerol, isopropyl alcohol, and isobutyl alcohol*, Canadian Journal of Chemistry, 46 (4), 507 (1968); <https://doi.org/10.1139/v68-084>.
- [13] M. Jorge, J. R. Gomes & M. C. Barrera, *The dipole moment of alcohols in the liquid phase and in solution*, Journal of Molecular Liquids, 356, 119033 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119033>.
- [14] G. E. O'Keefe, J. C. De Mello, G. J. Denton, K. J. McEwan, & S. J. Till, *Transient excited-state absorption of the liquid crystal CB15 [4-(2-methylbutyl)-4-cyanobiphenyl] in its isotropic phase*, Liquid crystals, 21 (2), 225 (1996); <https://doi.org/10.1080/02678299608032827>.
- [15] L. Lonhin, *Liquid crystals as sensory and bioequivalent materials*, Monograph, Kh.: ISMA, (2009).
- [16] S. Singh, *Phase transitions in liquid crystals*, Physics Reports, 324 (2-4), 107 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(99\)00049-6](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(99)00049-6).
- [17] C. P. Fan, & M. J. Stephen, *Isotropic-nematic phase transition in liquid crystals*, Physical Review Letters, 25 (8), 500 (1970); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.500>.
- [18] M. J. Stephen, & J. P. Straley, *Physics of liquid crystals*, Reviews of Modern Physics, 46 (4), 617 (1974); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.46.617>.
- [19] O. Sushynskiy, M. Vistak, V. Dmytrah, *The sensitive element of primary transducer of protein optical sensor* Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science, Proceedings of the 13 International Conference on TCSET 2016, art.no.7452075,418 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.10.001>.
- [20] W. Wojcik, Z. Mykytyuk, M. Vistak, G. Barylo, R. Politanskyi, I. Diskovskiy, I. Kremer, M. Ivakh, W. Kotsun, *Optical sensor with liquid crystal sensitive element for amino acids detection*, Przegląd Elektrotechniczny, 96 (4), 178 (2020); <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542108>.
- [21] M. Vistak, V. Dmytrah, R. Fafula, I. Diskovskiy, Z. Mykytyuk, O. Sushynskiy, & Y. Horbenko, *Liquid crystals as an active medium of enzymes optical sensors*. In 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP) (pp. 04NB13-1) (2017, September) IEEE; <https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190326>.
- [22] TCS34903FN Datasheet https://media.ncd.io/sites/2/20170721134410/AMS_TCS3490_Datasheet_1v02-516236.pdf
- [23] I. A. Gvozдовskyy 'Blue phases' of highly chiral thermotropic liquid crystals with a wide range of near-room temperature. Liq.Cryst., 42 (10), 1391 (2015); <https://doi.org/10.1080/02678292.2015.1053001>.
- [24] DL Johnson, JH Flack, PP Crooker, *Structure and properties of the cholesteric blue phases*. Phys Rev Lett., v.45, 641 (1980); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.641>.
- [25] M.D. Asiqur Rahman, S. Mohd Said, S. Balamurugan, *Blue phase liquid crystal: strategies for phase stabilization and device development*, Sci.Technol.Adv.Mater., 16 (3), 033501-1 (2015); <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/033501>.
- [26] B. Gurboga, E. Kemiklioglu, *Optical sensing of organic vapor using blue phase liquid crystals*, Liq.Cryst., 49 (11), 1428 (2022); <https://doi.org/10.1080/02678292.2022.2038294>.

Z. Mykytyuk¹, H. Barylo¹, I. Kremer¹, Y. Kachurak¹, O. Samoilo², I. Kogut³

Nonlinear features of the transition of a liquid crystalline mixture into an isotropic state under the action of alcohol vapors

¹*Department of Electronic Engineering, Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, yurii.m.kachurak@lpnu.ua*

²*Department of Nanostructured Materials, Institute for Scintillation Materials, NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine, samoilovisma@gmail.com*

³*Department of Computer Engineering & Electronics, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, igor.kohut@pnu.edu.ua*

The work of an optical sensor for determining the concentration of alcohols, in particular methanol, ethanol and isopropanol, based on a liquid crystal sensitive element, was studied. The sensitive element is a mixture of cholesteric liquid crystal CB15 and nematic impurity E7. The detection and reaction of the sensitive element to the presence of alcohol vapors is investigated.

Keywords: optical sensor, E7, alcohols vapor, CB15.

В.А. Ромака¹, Ю. Стадник², Л. Ромака², П. Демченко², А. Горинь²,
О. Поплавський³, В. Пашкевич¹, П. Гаранюк¹

Особливості структурних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

¹Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, Україна, volodymyr.romaka@gmail.com;

²Львівський національний університет ім. І. Франка, Львів, Україна, lyubov.romaka@gmail.com;

³Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна

Досліджено структурні, електрокінетичні, енергетичні та магнітні властивості нового напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$. Показано, що атоми V можуть одночасно у різних співвідношеннях займати різні кристалографічні позиції, генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи. Це породжує у забороненій зоні ε_g $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ відповідні акцепторні та донорні зони. Встановлено механізм формування двох акцепторних зон з різною глибиною залягання: дрібна акцепторна зона ε_A^2 , утворена дефектами при заміщенні у позиції 4c атомів Ni на V, та зона ε_A^1 , породжена вакансіями у структурі LuNiSb . Співвідношення концентрацій генерованих дефектів визначає положення рівня Фермі ε_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Ключові слова: напівпровідник, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

Подано до редакції 09.08.2022; прийнято до друку 16.02.2023.

Вступ

Представлена робота продовжує програму пошуку нових термоелектричних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера (стр. тип MgAgAs , пр. група $F\bar{4}3m$ [1]). Відомо, що термоелектричні матеріали на основі фаз пів-Гейслера володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Термоелектрична добротність Z для окремих зразків твердих розчинів досягає значень $ZT \sim 1,4$ за температури $T=800$ К [2], що відповідає кращим показникам термоелектричних матеріалів на основі телуридів, клатратів, скуттерудитів тощо ($Z=\alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$, де σ – питома електропровідність, α та κ – коефіцієнти термо-ерс та теплопровідності) [3].

Дослідження структурних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникових твердих розчинів заміщення на

основі фаз пів-Гейслера, зокрема, на основі сполук RNiSb ($R = \text{Y}, \text{Gd-Lu}$) [4-11], дозволяє зрозуміти природу процесів переносу. Адже оптимізація кінетичних характеристик термоелектричних матеріалів для підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну здійснюється відповідним легуванням фаз пів-Гейслера донорними і/або акцепторними домішками [12].

У роботах [4-11] показано, що кристалічна структура фаз пів-Гейслера RNiSb є дефектною. У кристалографічних позиціях 4a атомів R та 4c атомів Ni присутні вакансії, які виступають структурними дефектами акцепторної природи. Наявність вакансій породжує у забороненій зоні ε_g RNiSb відповідну акцепторну зону ε_A^1 , що проявляється додатними значеннями коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$. Розуміння особливостей просторового розташування атомів у вузлах елементарної комірки фаз пів-Гейслера RNiSb ,

зокрема, ступеню зайнятості кристаліграфічних позицій, дозволяє зрозуміти процеси трансформації кристалічної і електронної структур та механізми електропровідності при утворенні твердих розчинів.

Так, уведення до структури фази пів-Гейслера LuNiSb атомів Sc ($3d^14s^2$) шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu ($5d^16s^2$) одночасно генерує у $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, різні структурні дефекти [9]. Оскільки атоми Lu та Sc розташовані в одній групі Періодичної системи хімічних елементів, то заміщення у позиції 4a атомів Lu на атоми Sc генерує структурні дефекти нейтральної природи. У випадку зайняття атомами Sc вакансій у позиції 4a ліквідуються структурні дефекти акцепторної природи, породжені вакансіями, та генеруються дефекти донорної природи і з'являється відповідна донорна зона ε_D^2 . Причому, за концентрацій $x \geq 0.07$ кількість донорів у $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ зростає у ~ 2 рази швидше, ніж на ділянці $x=0-0.07$. Однак за усіх концентрацій рівень Фермі ε_F лежить у забороненій зоні ε_g біля валентної зони ε_V , а дірки є основними носіями струму. Зайняття атомами Sc вакансій супроводжується також незначним ростом періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$.

У випадку уведення до структури фази пів-Гейслера LuNiSb найменшої в експерименті концентрації атомів Zr ($4d^25s^2$), $x=0.01$, поведінка кінетичних характеристик принципово відмінна, ніж при уведенні атомів Sc [10, 11]. Металічний (не активаційний) характер поведінки температурних залежностей питомого опору $\rho(T,x)$ та від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за усіх концентрацій атомів Zr свідчать, що рівень Фермі ε_F перетнув рівень протікання зони провідності ε_C . Така поведінка кінетичних та енергетичних властивостей зумовлена наступними змінами у кристалічній та електронній структурах:

- заміщення у позиції 4a атомів Lu на атоми Zr генерує структурні дефекти донорної природи, що пов'язано з більшим числом *d*-електронів Zr. При цьому у забороненій зоні ε_g з'являється донорна зона ε_D^1 ;

- зайняття атомами Zr вакансій у позиції 4a одночасно ліквідує структурні дефекти акцепторної природи, породжені вакансіями, та генерує дефекти донорної природи та донорну зону ε_D^2 . Зайняття атомами Zr вакансій супроводжується також незначним збільшенням періоду елементарної комірки $a(x)$ зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$.

У даному контексті цікавими видаються дослідження, коли до структури фази пів-Гейслера LuNiSb буде уведено атоми V ($3d^34s^2$) шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu. *A priori* ми очікували, як і у випадку $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ [10, 11], на генерування у структурі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, лише дефектів донорної природи, оскільки атом V володіє більшим числом *d*-електронів, ніж Lu. З іншого боку, атомний радіус V ($r_V=0.134$ нм) є набагато менший, ніж Lu ($r_{Lu}=0.173$ нм) і близький до атомного радіусу Ni ($r_{Ni}=0.125$ нм). Це може бути передумовою більш складних структурних змін у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, пов'язаних з можливим частковим зайняттям атомами V позиції 4c шляхом зайняття вакансій і/або заміщення атомів

Ni. Останнє може привести до генерування дефектів акцепторної природи, що в експерименті відобразиться додатними значеннями коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$. У випадках твердих розчинів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ зайняття атомами домішок Sc ($r_{Sc}=0.164$ нм) та Zr ($r_{Zr}=0.160$ нм) кристаліграфічної позиції 4c було неможливим через значну різницю з атомним радіусом Ni.

Наведені нижче результати дослідження структурних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, дозволять встановити фактори, які мають визначальний вплив на кристалічну та електронну структури. Останнє дозволить моделювати та отримувати термоелектричні матеріали з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

I. Методики дослідження

Зразки твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0.01-0.10$, готували шляхом сплавлення шихти компонентів, зважених з точністю $\pm 0,001$ г, в електродуговій печі з вольфрамовим електродом (катод) в атмосфері очищеного аргону під тиском 0,1 кПа на мідному водоохолоджуваному поді (анод). Для гомогенізації отримані сплави запаювали у вакуумовані (до 1,0 Па) кварцеві ампули та відпалювали у муфельних електропечах з регулюванням температури з точністю ± 10 К за температури 1073 К впродовж 720 год з подальшим гартуванням у холодній воді.

Для рентгенофазового аналізу масиви дифракційних даних отримано на порошковому дифрактометрі STOE STADI-P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). Структурні характеристики зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ розраховано з використанням програми Fullprof [13]. Контроль хімічного та фазового складу зразків проводили за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДПС) (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU).

Вимірювання температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ проводили двозондовим методом в температурному інтервалі 80÷400 К на зразках у формі прямокутних паралелепіпедів розміром $\sim 1,0 \times 1,0 \times 5$ мм³. Вимірювання значень коефіцієнта термо-ерс здійснювали потенціометричним методом відносно міді. Вимірювання спаду напруги на зразках проводили при різних напрямках електричного струму [2] для зменшення впливу «паразитних» ефектів у місцях контактів, а також впливу можливого *p-n* переходу. Питому магнітну сприйнятливості χ зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ вимірювали відносним методом Фарадея за температури 293 К в магнітних полях до 10 кЕ.

II. Дослідження структурних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

Рентгенівський фазовий аналіз зразків

$\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0-0.10$, засвідчив відсутність слідів домішкових фаз, окрім основної фази, яка індексується у структурному типі MgAgAs [1]. Згідно даних мікрозондового аналізу концентрація атомів на поверхні зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0-0.10$, відповідає вихідним складам шихти.

Рентгеноструктурні дослідження твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, встановили складний характер поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ з ростом концентрації атомів V (рис. 1). Виходячи з того, що атомний радіус Lu значно переважає такий у V, логічно було очікувати зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ при заміщенні у позиції 4a атомів Lu на атоми V. Однак, як видно з рис. 1, на ділянці концентрацій $x = 0-0.03$ значення $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ зростають, проходять через максимум і за $x > 0.03$ стрімко спадають. До слова, подібний характер поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ ми спостерігали у твердому розчині $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ [10, 11] (рис. 1, вставка). Наявність екстремуму на залежності $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 1) дозволяє припустити, що атоми V, уведені у матрицю пів-Гейслерової фази LuNiSb , можуть одночасно у різних співвідношеннях частково займати як різні кристалографічні позиції, так і тетраедричні пустоти структури, які складають ~24% об'єму елементарної комірки [2].

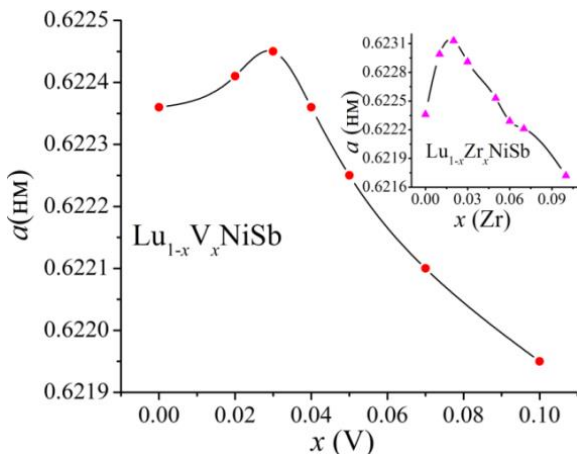


Рис. 1. Зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ з ростом вмісту домішки у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ [11] (верхня вставка).

Оскільки атомний радіус Ni ($r_{\text{Ni}} = 0.124$ нм) є найменшим серед складових компонентів твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ ($r_{\text{Sb}} = 0.159$ нм), ріст періоду елементарної комірки $a(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0-0.03$ може бути спричинений лише частковим зайняттям атомами V кристалографічної позиції 4c, а також вакансій у позиції 4a. У випадку заміщення атомів Ni ($3d^84s^2$) на атоми V ($3d^34s^2$) у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ генеруються структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атом V містить менше d-електронів. Одночасно у забороненій зоні $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ з'явиться додаткова акцепторна зона ϵ_A^2 . З іншого боку, можливе зайняття атомами V вакансій у позиції 4c також приведе до збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$. При цьому зникає структурний дефект акцепторної природи

(зникає вакансія) та відповідна акцепторна зона ϵ_A^1 . Атом V, зайнявши вакансію у позиції 4c, генерує структурний дефект донорної природи. Отже, напівпровідник $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0-0.03$, буде одночасно містити донори та акцептори, а їхнє співвідношення при іонізації визначатиме знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ та тип основних носіїв струму.

Зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, що має місце за $x > 0.03$ (рис. 1), може спричинити лише зайняття атомами V кристалографічної позиції 4a. При цьому у кристалі генеруватимуться структурні дефекти донорної природи як при заміщенні атомів Lu, так і зайнятті вакансій. Останнє ліквідує структурний дефект у вигляді вакансії та відповідну акцепторну зону. Екстремум на залежності $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за концентрації $x \approx 0.03$ є результатом двох конкуруючих процесів у структурі напівпровідника, пов'язаних із одночасним зайняттям у різних співвідношеннях атомами V кристалографічних позицій 4c та 4a.

Отже, структурні дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0-0.10$, вказують, що атоми V можуть одночасно у різних співвідношеннях займати різні кристалографічні позиції, генеруючи при цьому структурні дефекти донорної і/або акцепторної природи.

Наведені вище міркування стосовно змін у структурі твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ на основі поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ носять оціночний характер, оскільки точність рентгеноструктурних досліджень не дозволяє однозначно ідентифікувати причини цих змін. Представлені нижче результати дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, доповнять результати структурних досліджень, що дозволить моделювати кристалічну та електронну структури, максимально наближені до реального стану речовини.

III. Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

На рис. 2 наведено температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T, x))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0-0.10$. За усіх концентрацій $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ на температурних залежностях $\ln(\rho(1/T, x))$ та $\alpha(1/T, x)$ присутні високотемпературні активаційні ділянки (рис. 2). Це є свідченням того, що досліджені зразки є легованими та компенсованими напівпровідниками [14]. Наявність високотемпературної активації на залежностях $\ln(\rho(1/T, x))$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ вказує на розташування рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні ϵ_g . Для зразків з концентраціями $x = 0-0.07$ рівень Фермі ϵ_F лежить поблизу валентної зони ϵ_V , про що свідчать додатні значення коефіцієнта термо-ерс α за високих температур (рис. 2). За концентрацій $x > 0.07$ рівень Фермі ϵ_F перемістився до зони провідності ϵ_C ,

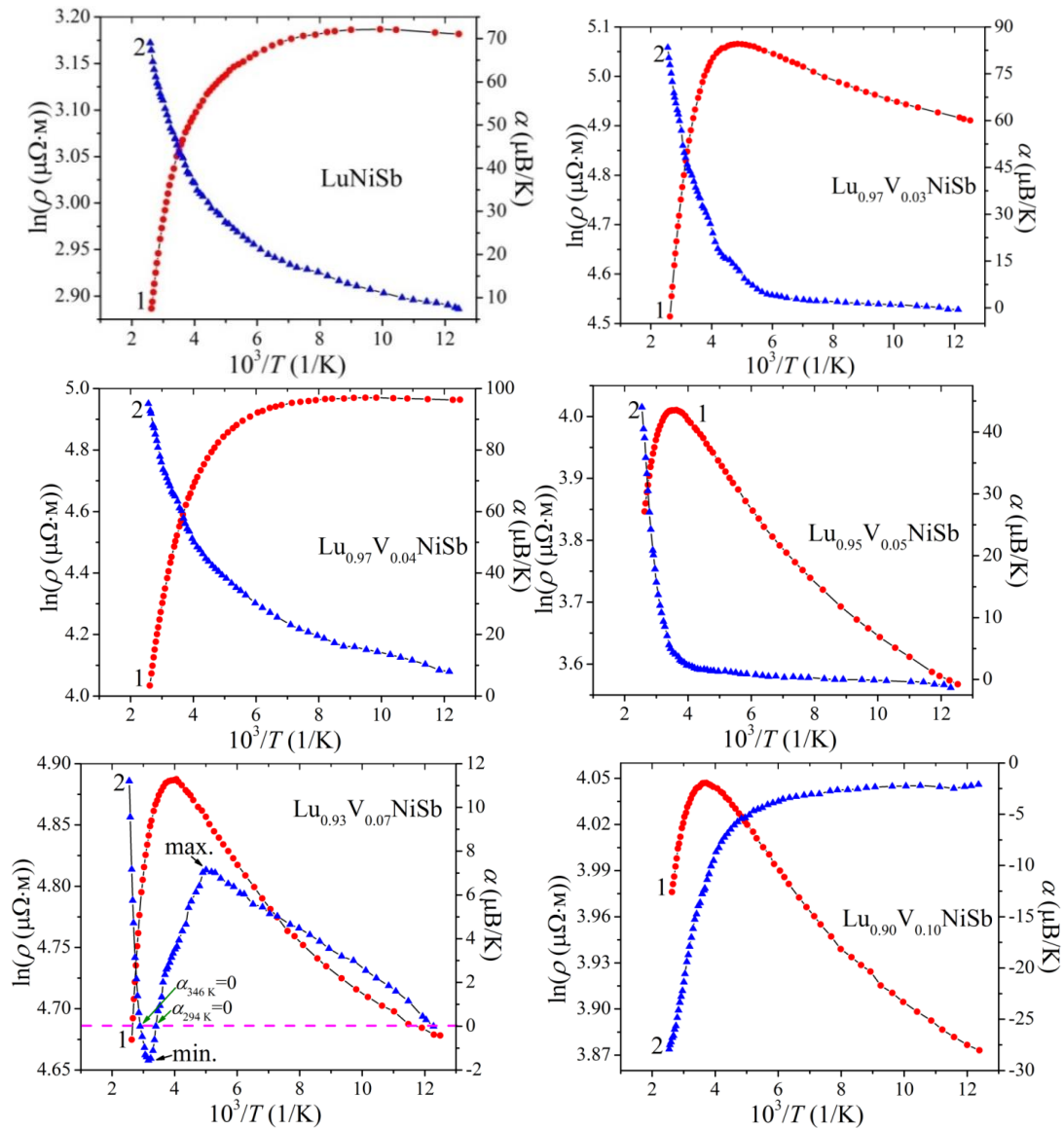


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T,x))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ (2) $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$.

на що вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс α за всіх температур.

Температурні залежності $\ln(\rho(1/T,x))$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 2) можна описати відомим виразом (1) [14]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^{\rho}}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3^{\rho}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ з рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V , а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність $\varepsilon_3^{\rho}(x)$ з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F .

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 2) описує формула (2) [15]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_1^{\alpha}}{k_B T} - \gamma + 1 \right) \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання. На основі формули (2) з високо- та низькотемпературних активаційних ділянок

залежності $\alpha(1/T,x)$ розраховано значення енергій активації $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ та $\varepsilon_3^{\alpha}(x)$. У роботі [12] встановлено, що значення енергій активації $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ та $\varepsilon_3^{\alpha}(x)$ пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації легованого та компенсованого напівпровідника. За амплітудою модуляції зон судять про ступінь компенсації напівпровідника.

Існування у зразках LuNiSb механізму стрибкової ε_3^{ρ} -провідності за низьких температур вказує на присутність у напівпровіднику значного числа іонізованих акцепторів (додатні значення коефіцієнта термо-ерс α) та компенсуючих донорів невідомого походження, що власне і забезпечує стрибки носіїв по локалізованих станах в околі енергії Фермі ε_F . При цьому рівень Фермі ε_F у LuNiSb знаходиться на відстані 10.2 меВ від рівня протікання валентної зони ε_V (рис. 3). У той же час особливістю температурних залежностей питомого електроопору $\ln(\rho(1/T,x))$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ для усіх легованих зразків ($x > 0$) є відсутність низькотемпературних активаційних ділянок, а значить і механізму стрибкової ε_3^{ρ} -

провідності. Можемо бачити, що у зразках $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x > 0$, за низьких температур значення питомого електроопору ρ збільшуються з ростом температури (рис. 2), що є характерним для металічного типу провідності.

У легованих та компенсованих напівпровідниках металізація низькотемпературної провідності свідчить про близькість енергії Фермі ε_F та рівня протікання зон неперервних енергій [14]. У випадку легованих зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0.01\text{--}0.07$, така енергетична близькість полегшує іонізацію акцепторів та появу значного числа вільних дірок валентної зони ε_V , що спричиняє перекриття хвильових функцій домішкових станів поблизу енергії Фермі ε_F . Використовуючи термінологію традиційного підходу для опису напівпровідників, перефразуємо сказане: акцепторна зона ε_A^2 , породжена дефектами при заміщенні атомів Ni на атоми V, перетинається з валентною зоною ε_V , утворюючи «хвіст», що веде до металізації провідності.

За вищих температур спостерігається активація дірок з рівня Фермі ε_F , який тепер фіксований іншою акцепторною зоною ε_A^1 , породженою вакансіями у структурі фази пів-Гейслера LuNiSb . Ця акцепторна зона розташована глибоко у забороненій зоні ε_g і високотемпературні активаційні ділянки $\ln(\rho(1/T, x))$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ відображають процес активації дірок саме з акцепторної зони ε_A^1 . І якщо у LuNiSb глибина залягання рівня Фермі ε_F відносно рівня протікання валентної зони ε_V становить ~ 10.2 меВ, то, наприклад, в напівпровіднику $\text{Lu}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{NiSb}$ – близько 45 меВ (рис. 3а).

З рис. 3а слідує, що на ділянці концентрацій $x = 0\text{--}0.03$ енергія активації дірок $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F на рівень протікання валентної зони ε_V збільшується практично лінійною. Це дозволяє визначити швидкість руху рівня Фермі ε_F від валентної зони ε_V , яка складає $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 16.4$ меВ/%V. За концентрацій $x \geq 0.07$ швидкість руху рівня Фермі ε_F тепер до рівня протікання зони провідності ε_C (від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс α) становить $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 6.1$ меВ/%V.

На температурній залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ напівпровідника $\text{Lu}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{NiSb}$ (рис. 2) проявилися дві акцепторні зони з різною глибиною залягання у забороненій зоні ε_g , а також донорна зона, існування яких ми припускали на основі результатів структурних досліджень. Ріст залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ у температурному діапазоні $T = 80\text{--}190$ К показує, що вже за низьких температур у напівпровіднику $\text{Lu}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{NiSb}$ генеруються донори. Наявність екстремуму (максимум) на залежності $\alpha(1/T, x)$ за температури $T \approx 190$ К вказує, що швидкість росту концентрації іонізованих донорів переважає швидкість збільшення концентрації іонізованих акцепторів. Очевидно, має місце виснаження акцепторної зони ε_A^1 , породженої вакансіями у структурі фази пів-Гейслера LuNiSb . Така динаміка росту концентрації іонізованих донорів приводить до зміни знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ за температури $T \approx 294$ К, а ріст від'ємних значень коефіцієнта термо-ерс в діапазоні $T = 294\text{--}316$ К

свідчить про зміну типу провідності напівпровідника, коли основними носіями стають вільні електрони. Мінімум на залежності $\alpha(1/T, x)$ за температури $T \approx 316$ К вказує на початок іонізації акцепторних станів ε_A^2 , породженій дефектами при заміщенні атомів Ni на атоми V та виснаження донорних станів. Повторна повна компенсація напівпровідника $\text{Lu}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{NiSb}$ відбувається за температури $T \approx 346$ К, коли має місце зміна знаку коефіцієнта термо-ерс з від'ємного на додатний. При цьому за температур $T > 346$ К дірки знову стають основними носіями струму.

Відсутність за низьких температур механізму стрибкової ε_3^p -провідності у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x > 0.07$, вказує на розташування рівня Фермі ε_F на відстані $k_B \cdot T$ від рівня протікання зони провідності ε_C (від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$). Це приводить до перекриття хвильових функцій домішкових станів поблизу енергії Фермі ε_F . У напівпровіднику $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x > 0.07$, з'являється висока концентрація вільних електронів через спрощену іонізацію генерованих донорів у результаті відповідних структурних перетворень.

Експериментальні дослідження магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ показали, що зразки як сполуки LuNiSb , так і твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за всіх концентрацій є парамагнетиками Паулі (рис. 3б). У цьому випадку зрозумілою є синхронність поведінки залежностей питомого опору $\rho(x, T)$ (рис. 4а), коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 4б) та магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (рис. 3б), пов'язаних зі зміною густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$.

Цікавою та інформативною є поведінка концентраційних залежностей питомого електроопору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за різних температур (рис. 4). Ріст питомого електроопору $\rho(x, T)$ на ділянці концентрацій $x = 0\text{--}0.03$ у напівпровіднику p -типу провідності є можливим лише за умови зменшенням концентрації вільних дірок. Такою причиною є генерування у напівпровіднику донорів, які захоплюють дірки. Це приводить до збільшення ступеню компенсації напівпровідника, на що вказує поведінка енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$, обчисленої з високотемпературних ділянок залежностей $\alpha(1/T, x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 3а, крива 2). Чим вищою є амплітуда модуляції зон неперервних енергій $\varepsilon_1^a(x)$, тим вищою є ступінь компенсації напівпровідника [14]. Можемо бачити, що на ділянці концентрацій $x = 0\text{--}0.03$ значення енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$ наростають, а причиною є поява донорів у напівпровіднику.

Результати електрокінетичних та енергетичних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ на ділянці концентрацій $x = 0\text{--}0.03$ узгоджуються та уточнюють висновки структурних досліджень. Так, при аналізі структурних характеристик $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ було встановлено, що ріст періоду елементарної комірки $a(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0\text{--}0.03$ може спричинити лише часткове зайняття атомами V позиції 4с. Оскільки у напівпровіднику при цьому генеруються донори, то атоми V на ділянці концентрацій $x = 0\text{--}0.03$ займають вакансії у позиції 4с (заміщення атомів Ni генерує акцептори). При цьому, як впливає з поведінки

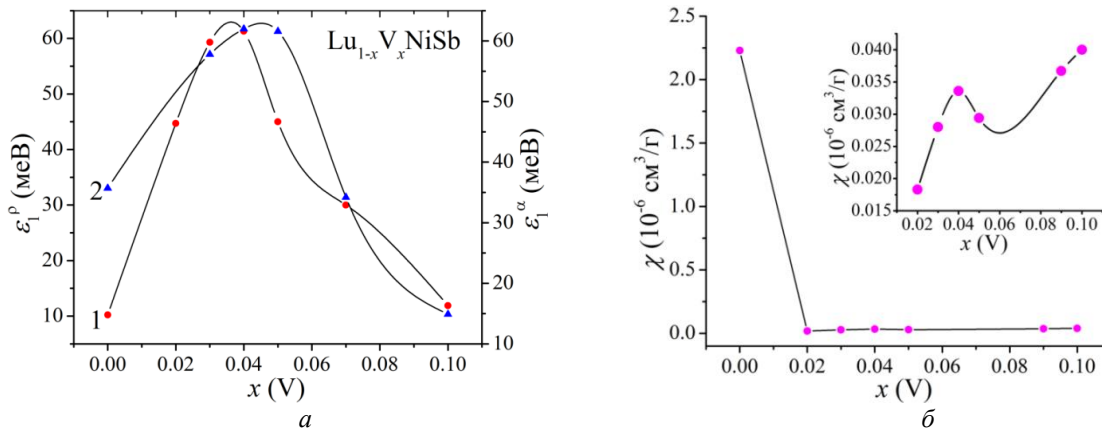


Рис. 3. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ (1) і $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (2) (а) та питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (б) $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$.

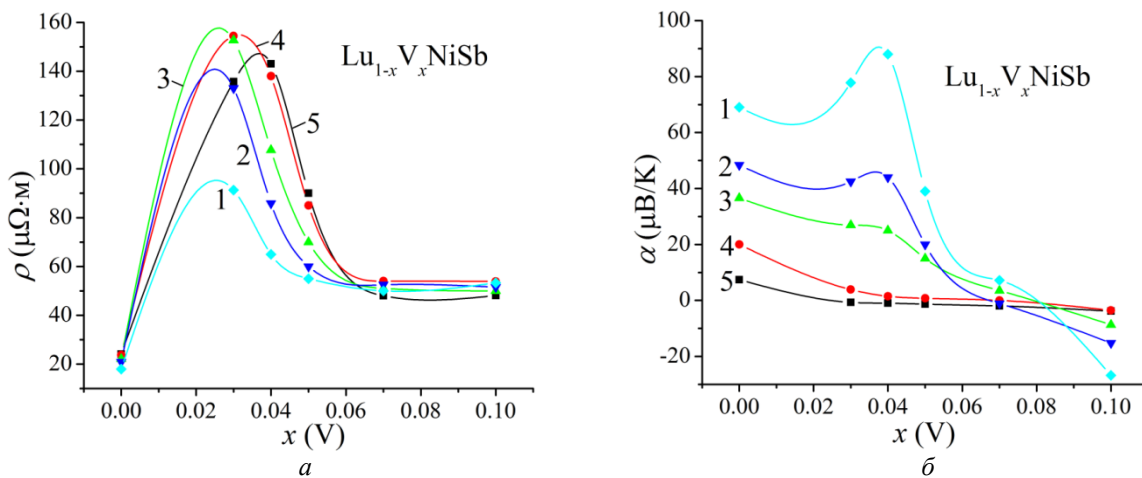


Рис. 4. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за різних температур: 1 – $T=380$ К; 2 – $T=300$ К; 3 – $T=250$ К; 4 – $T=160$; 5 – $T=80$ К.

коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$, концентрація акцепторів переважає концентрацію генерованих донорів.

За концентрації $x = 0.04$ та температурі $T=80$ К на залежності питомого електроопору $\rho(x, T)$ з'являється екстремум, який з ростом температури зміщується в область менших концентрацій атомів V. Поява екстремуму на залежності $\rho(x, T)$ є результатом зміни співвідношення наявних у напівпровіднику іонізованих акцепторів та донорів. Той факт, що з ростом температури максимум на залежності $\rho(x, T)$ зміщується в область менших концентрацій атомів V є зрозумілим, оскільки збільшення температури спрощує іонізацію акцепторів та донорів та зростання концентрації вільних носіїв. Можемо припустити, що за всіх температур у напівпровідниках $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x > 0.03$, з'являється така концентрація вільних носіїв обох типів, що навіть за умови незначного росту ступеню компенсації до $x \approx 0.05$ (рис. 3а, крива 2) сумарна провідність напівпровідників стрімко зростає і триває до концентрації $x = 0.07$.

Оскільки напівпровідник $\text{Lu}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{NiSb}$ одночасно містить значні концентрації електронів та дірок і є сильнолегованим та компенсованим, то зі збільшенням концентрації атомів V ($x > 0.07$) змінюється тип основних носіїв з дірок на електрони (рис. 3б), однак високі концентрації вільних

електронів забезпечують високу провідність, що мало впливає на зміну значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ за всіх температур (рис. 3а).

Отже, дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, підтверджують висновки структурних досліджень щодо одночасного зайняття атоми V у різних співвідношеннях кристалографічних позицій 4а та 4с, генеруючи при цьому структурні дефекти донорної і/або акцепторної природи. Розуміння механізму структурних перетворень у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ дозволить моделювати та отримувати термоелектричні матеріали з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Висновки

За результатами комплексного дослідження структурних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, отриманого уведенням до структури сполуки LuNiSb атомів V шляхом заміщення у кристалографічній позиції 4а атомів Lu, виявлено складний характер структурних змін. Показано, що атоми V можуть одночасно у різних

співвідношеннях займати різні кристалографічні позиції, генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи. Це породжує у забороненій зоні ε_g $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ відповідні акцепторні та донорні зони. Встановлено механізм формування у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ двох акцепторних зон з різною глибиною залягання: дрібна акцепторна зона ε_A^2 , утворена дефектами при заміщенні у позиції 4с атомів Ni на V, та зона ε_A^1 , породжена вакансіями у структурі фази пів-Гейслера LuNiSb . Співвідношення концентрацій генерованих дефектів визначає положення рівня Фермі ε_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Робота виконана у рамках гранту МОН України № 0121U109766.

Ромака В. – д.т.н., професор НУ «Львівська політехніка»;
Стадник Ю. – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Ромака Л. – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Демченко П. – пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Горинь А. – к.х.н., старший наук. сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Поплавський О. – доцент Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;
Пашкевич В. – к.т.н., доцент НУ «Львівська політехніка»;
Гаранюк П. – к.т.н., доцент НУ «Львівська політехніка».

- [1] K. Hartjes, W. Jeitschko, *Crystal structure and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides LnNiSb ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}-\text{Tm}, \text{Lu}$)*, J. Alloys Compd. 226, 81 (1995); [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01573-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01573-6).
- [2] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.Ya. Krayovskyy, L.P. Romaka, O.P. Guk, V.V. Romaka, M.M. Mykyuchuk, A.M. Horyn, *The latest heat-sensitive materials and temperature transducers*, Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv (2020). ISBN 978-966-941-478-6. [in Ukrainian].
- [3] L.I. Anatyshchuk, *Thermoelements and thermoelectric devices*. Reference book, Naukova dumka, Kyiv (1979). [in Russian].
- [4] I.Karla, J. Pierre, R.V. Skolozdra, *Physical properties and giant magnetoresistance in RNiSb compounds*, J. Alloys Compd, 265, 42 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2).
- [5] V.V. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, P. Rogl, Yu. Stadnyk, N. Melnychenko, M. Orlovskyy, V. Krayovskyy, *Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in Gd-Ni-Sb and Lu-Ni-Sb ternary systems*, J. Solid State Chem, 239, 145 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.029>.
- [6] V.V. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk, *Experimental and theoretical investigation of the Y-Ni-Sb and Tm-Ni-Sb systems*, J. Alloys Compd., 855, 157334 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157334>.
- [7] Yu. Stadnyk, L. Romaka, V. A. Romaka, A. Horyn, V. Krayovskii, P. Klyzub, M. Rokomanuk, *Study of semiconducting thermoelectric material $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$* , Coll. Abs. XXII Int. Seminar Phys. Chem. Solids. June 17-19, 2020, Lviv, Ukraine. – 2020. – P. 35.
- [8] Yu.V., Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, V.V. Romaka, M.V. Rokomanuk, V.Z. Pashkevych, *Study of semiconducting thermoelectric material $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$* , Coll. Abs. XVIII Int. Freik Conf. Phys., Technol. Thin Films and Nanosystems. October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 2021. – P. 88.
- [9] Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, V. Pashkevych, M Rokomanuk, *Experimental studies of thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$* , Proc. II Intern. Scientific Conference «Current Problems of Chemistry, Materials Science and Ecology», Lutsk, Ukraine, 1-3 June 2022, p. 84-86.
- [10] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, V.Z. Pashkevych, V.V. Romaka, A.M. Horyn, P.Yu. Demchenko, *Study of structural, thermodynamic, energy, kinetic and magnetic properties of thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$* , J. Thermoelectricity, 1, 32 (2021); http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_01_en.pdf.
- [11] V.A. Romaka, Yu. V. Stadnyk, L. P. Romaka, A. M. Horyn, V. Z. Pashkevych, M.V. Rokomanuk, *Features of structural, thermodynamic, energetic, kinetic and magnetic characteristic of $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ solid solution*, Coll. Abs. XVIII Int. Freik Conf. Phys., Technol. Thin Films and Nanosystems. October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 2021. – P. 87.
- [12] V.A. Romaka, E.K. Hlil, Ya.V. Skolozdra, P. Rogl, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, and A.M. Goryn, *Features of the Mechanisms of Generation and “Healing” of Structural Defects in the Heavily Doped Intermetallic Semiconductor $n\text{-ZrNiSn}$* , Semiconductors, 43, 1115 (2009); <https://doi.org/10.1134/S1063782609090024>.
- [13] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis*, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378, 118 (2001); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
- [14] B.I. Shklovskii and A.L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1984); <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>.
- [15] N.F. Mott and E.A. Davis, *Electron processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).

V.A. Romaka¹, Yu. Stadnyk², L. Romaka², P. Demchenko², A. Horyn²,
O. Poplavskiy³, V. Pashkevych¹, P. Haraniuk¹

Peculiarities of structural, electrokinetic, energetic, and magnetic properties semiconductive solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

¹National University "Lvivska Politechnika", Lviv, Ukraine, volodymyr.romaka@gmail.com;

²Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, lyubov.romaka@gmail.com;

³Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine

The structural, electrokinetic, energetic, and magnetic properties of the new semiconductive solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, were studied. It was shown that V atoms could simultaneously occupy different crystallographic positions in different ratios, generating structural defects of acceptor and donor nature. This creates corresponding acceptor and donor bands in the bandgap ϵ_g of $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$. The mechanism of the formation of two acceptor bands with different depths of occurrence has been established: a small acceptor band ϵ_{A^2} , formed by defects due to the substitution of Ni atoms by V ones in the 4c position, and band ϵ_{A^1} , generated by vacancies in the LuNiSb structure. The ratio of the concentrations of generated defects determines the position of the Fermi level ϵ_F and the conduction mechanisms. The investigated solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ is a promising thermoelectric material.

Keywords: semiconductor, electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level.

М.В. Стріха^{1,2}, Д.В. Антонюк¹

Теоретична модель для оцінки зниження роботи виходу максенів з гідроксильною термінацією

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем, пр. Глушкова, 42, Київ, Україна;

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ, Україна,
maksym_strikha@hotmail.com

Запропонована проста теоретична модель для пояснення значного зниження роботи виходу в максенах $Ti_{n+1}C_n$ з гідроксильною термінацією. Модель демонструє добрий чисельний збіг із наявними в літературі результатами складного комп'ютерного розрахунку виходячи з першопринципів. Вона може бути використана для оцінки наслідків функціоналізації гідроксильними групами різних типів максенів, з огляду на перспективу створення новітніх приладів емісійної електроніки.

Ключові слова: максени, робота виходу, термінація поверхні, гідроксильна група.

Подано до редакції 17.01.2023; прийнято до друку 10.03.2023.

Вступ

Максени (MXenes) – клас двовимірних матеріалів, уперше описаних 2011 р. у роботі [1], чільним співавтором якої був вихідець з України Юрій Гогоці, який досі зберігає статус професора Сумського держуніверситету. Загальна формула максену $M_{n+1}X_nT_x$ включає $n+1$ шарів атомів перехідного металу M (позначених як M_{n+1}), між якими перебувають n моноатомних шарів вуглецю чи азоту (X_n); згори та знизу така «сендвічева» структура може завершуватися різними термінаціями (F, O, Cl, OH), позначеними як T_x (див. рис.1). Сьогодні під терміном «багатошаровий максен» прийнято розуміти структуру з п'ятьма й більше шарами перехідного металу.

Унікальні характеристики максенів привернули до них загальну увагу. За підрахунками, що містяться в [2], статті щодо максенів впродовж десятиліття після їх відкриття було надруковано в понад 400 журналах, їх авторами стали понад 8300 дослідників з 1450 інституцій у 62 країнах світу. Різноманітна стехіометрія і організація поверхні наділяють максени широким діапазоном фізичних та хімічних

властивостей, яким можна керувати. Так, максени мають змінну ширину забороненої зони, яка залежить від способу термінації поверхні, високу електричну провідність, великий модуль пружності, наднизьке оптичне ослаблення тощо. На сьогодні максени знайшли застосування в сучасних пристроях накопичення та перетворення енергії, електроніці, сенсоріці, медицині тощо (див. огляд [3] та посилання в ньому).

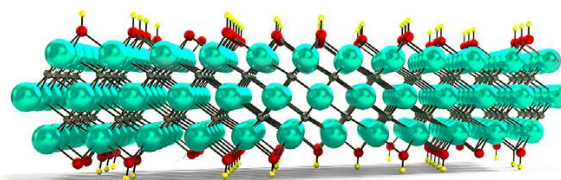


Рис.1. Перша максенова структура $M_3X_2T_x$, описана в [1], що включала три шари атомів перехідного металу Ti (світлі великі кулі), два шари атомів вуглецю C поміж ними (темні маленькі кульки), і площини термінації гідроксильними групами OH (атоми кисню розташовані ближче до атомів металу, атоми водню – далі) згори та знизу.

Одним із полів потенційного використання максенів є створення катодів з низькою роботою виходу для емісійної електроніки. На сьогодні традиційним матеріалом з низькою роботою виходу 2.1 eV є цезій [4], однак його застосування сильно обмежене його високою токсичністю. Тому розглядають альтернативні шляхи створення сучасних катодів на основі адсорбції лужних та рідкісноземельних металів (Ce, Gd, Eu) та коадсорбції кисню на поверхнях Si, Ge, та Mo, в т.ч. в наноструктурованому стані, де можуть утворюватися подвійні заряджені шари, що суттєво знижують роботу виходу [5, 6].

У роботі [7], виходячи з першопринципів, було розраховано роботу виходу максенів, функціоналізованих поверхнями O, F, OH. Було показано, що функціоналізація киснем чи фтором призводить до невеликого зниження або зростання роботи виходу, натомість максени, терміновані гідроксильними групами, можуть виявляти низьку роботу виходу в діапазоні від 1,6 до 2,8 eV. При цьому головним чинником зниження роботи виходу стає власний дипольний момент гідроксильної групи OH.

Розрахунки в [7] проводилися з використанням громізких обчислювальних пакетів, а тому позбавлені необхідної наочності. Тому бажаним є створення простої теоретичної моделі, яка б дозволила легко передбачити можливий діапазон зміни роботи виходу під впливом функціоналізації поверхні максену гідроксильними групами.

Теоретична модель

У загальному випадку зміна роботи виходу під впливом нанесених на поверхню адсорбатів зумовлена трьома чинниками: а) перерозподілом електронного заряду між поверхнею та адсорбатами; б) релаксацією поверхні, зумовленою адсорбатами; в) полярністю адсорбатів [8]. Надалі ми розглядатимемо

найбільш перспективні з погляду одержання низької роботи виходу максени на основі шарів титану й вуглецю, типу вперше досліджених у [1] (див. рис. 1).

У загальному випадку нетерміновані максени здебільшого є металами чи напівметалами (напівпровідниками з нульовою забороненою зоною); поблизу рівня Фермі високе значення густини електронних станів зумовлене зовнішніми шарами перехідних металів (див. [3]). Однак уже в роботі [1] було експериментально показано, що термінація поверхні Ti_3C_2 гідроксильною групою призводить до появи забороненої зони шириною близько 50 meV, і такий максен робиться напівпровідником.

Таким чином, поверхнева концентрація гідроксильних груп перевищує в цьому матеріалі концентрацію носіїв провідності. Адже з рис. 1 видно, що ці гідроксильні групи формують на поверхні моношар з такою ж кількістю диполів, як і кількість атомів у шарі перехідного металу під ним. Оскільки ширина забороненої зони перевищує енергію 26 meV, що відповідає кімнатній температурі, то за звичайних умов кожному з цих атомів металу відповідає менше, ніж один електрон провідності, натомість кожному з диполів відповідає негативний електронний заряд, локалізований біля атому кисню, і позитивний, локалізований біля атому водню. Терміналізація, зображена на рис. 1, не супроводжується також помітною реконструкцією поверхні атомів Ti.

Це означає, що в першому наближенні для функціоналізованого максену на основі титану й вуглецю перерозподілом електронного заряду між поверхнею та адсорбатами, та релаксацією поверхні, зумовленою адсорбатами, ми можемо знехтувати, і зниження роботи виходу буде зумовлене переважно дипольними моментами гідроксильних груп OH.

Структуру енергетичних рівнів, яка виникає на межі термінований гідроксильними групами максен - вакуум зображено на рис.2. (Аналогічну модель було розглянуто нами в [9] для зниження електронної спорідненості, зумовленої наявністю на поверхні

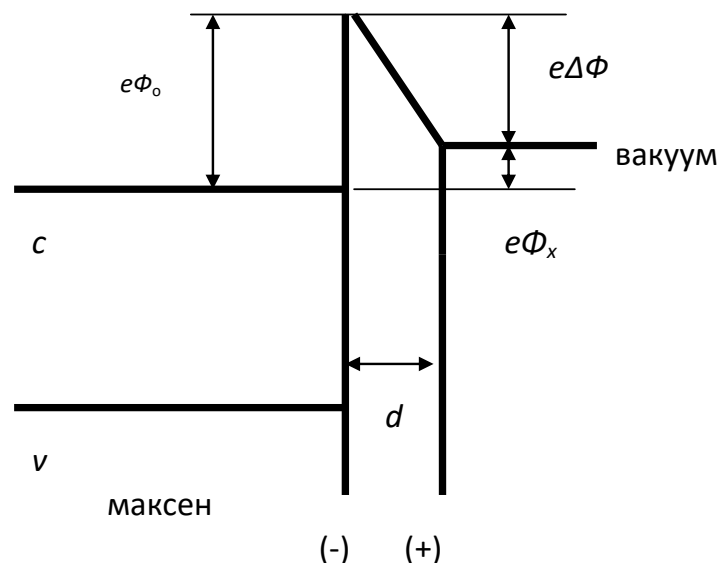


Рис.2. Зниження роботи виходу максену під впливом дипольного моменту гідроксильної групи на поверхні.

напівпровідника двох шарів адсорбатів, негативно й позитивно заряджених, що відповідає експериментальній ситуації, дослідженій у [5, 6]). При цьому вважаємо, що рівень Фермі збігається з краєм зони провідності в максені.

Оскільки відстань між атомами водню й кисню в гідроксильній групі $d = 0,97 \text{ \AA}$, цей зазор є тунельно прозорим для теплових електронів біля дна зони провідності в максені (довжина хвилі яких на порядок більша), і вони вільно тунелюють з максену у вакуум. Тому ефективна робота виходу з функціоналізованого гідроксильними групами максену (див. рис.2) дорівнює:

$$e\Phi_k = e\Phi_0 - e\Delta\Phi. \quad (1)$$

Останній доданок у правій частині (1) легко оцінити з формули плоского конденсатора:

$$\Delta\Phi = \frac{eN_s d}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad (2)$$

де N_s – поверхнева густина диполів, ϵ_0 – діелектрична стала вакууму, ϵ – діелектрична проникність зазору між зарядженими площинами.

Висновки

Вважаючи $N_s \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, покладаючи $\epsilon \sim 10$

(характерне для напівпровідників значення діелектричної проникності) і $d \sim 1 \times 10^{-10} \text{ м}$, одержуємо $\Delta\Phi \sim 3 \text{ В}$. Значення роботи виходу у нефункціоналізованому гідроксильними групами максені становить $\sim 4,5 \text{ еВ}$ і практично не залежить від кількості площин Ті та С (у діапазоні від 1 до 9, що дозволяли порахувати використані в [7] обчислювальні пакети); після функціоналізації воно знижується приблизно до $1,6 \text{ еВ}$ і так само практично не залежить від кількості площин у максені [7].

Таким чином, запропонована проста модель не тільки дає якісне пояснення значному зниженню роботи виходу у $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$ з гідроксильною термінацією (що наочно ілюструється рис. 2), а й демонструє добрий чисельний збіг із результатами складного й громіздкого чисельного розрахунку [7] виходячи з першопринципів. Тому вона може бути використана для оцінок результатів функціоналізації гідроксильними групами різних типів максенів, виходячи з перспектив їх використання в сучасній емісійній електроніці.

Стріха М.В. – доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри фізичної електроніки факультету радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем КНУ імені Тараса Шевченка, головний науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників ім.В.Є.Лашкарьова НАН України.
Антонюк Д.В. – студент факультету радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем КНУ імені Тараса Шевченка.

- [1] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W Barsoum, *Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2* , *Advanced Materials*, 23 (37): 4248 (2011); <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
- [2] M. D. Firouzjaei, M. Karimiziarani, H. Moradkhani, M. Elliott, B. Anasori. *MXenes: The two-dimensional influencers*, *Materials Today Advances*, 13, 100202 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.mtaadv.2021.100202>.
- [3] X. Jiang, A. V. Kuklin, A. Baev, Y. Ge, H. Ågren, H. Zhang, P. N. Prasad, *Two-dimensional MXenes: From morphological to optical, electric, and magnetic properties and applications*, *Physics Reports*, 848, 1 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2019.12.006>.
- [4] N. D. Lang and W. Kohn, *Theory of metal surfaces: Work function*, *Phys. Rev. B*, 3, 1215 (1971); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1215>.
- [5] M.G. Nakhodkin, M.I. Fedorchenko, *Interaction of oxygen and gadolinium with Si (100)- 2×1 . Formation of a system with an output function of 1 eV*, *Ukrainian journal of physics*, 60, 97 (2015); <https://doi.org/10.15407/ujpe60.02.0097>.
- [6] T.V. Afanasieva, A.G. Fedorus, A.M. Goriachko et al. *Mesoscopic self-ordering in oxygen doped Ce films adsorbed on Mo (112)*, *Surface Science*, 705, 121766 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121766>.
- [7] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, A. Ranjbar, Y. Liang, and S. Yunoki, *OH-terminated two-dimensional transition metal carbides and nitrides as ultralow work function materials*, *Phys. Rev. B*, 92: 075411 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.075411>.
- [8] T. C. Leung, C. L. Kao, W. S. Su, Y. J. Feng, and C. T. Chan, *Relationship between surface dipole, work function and charge transfer: Some exceptions to an established rule*, *Phys. Rev. B*, 68, 195408 (2003); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.195408>.
- [9] M.V. Strikha, A.M. Goryachko, *A theoretical model to describe the reduction of work function of a semiconductor/dielectric under the influence of a surface double charged layer*, *Sensor electronics and microsystem technologies*, 19, 3 (2022); <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2022.3.265293>.

M. V. Strikha^{1,2}, D. V. Antoniuk¹

A theoretical model for estimation of work function reduction for MXenes with hydroxyl termination

¹*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of radiophysics, electronics and computer systems, Akademika Hlushkova Ave 4g, Kyiv, Ukraine*

²*V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Nauky Ave, 41 Kyiv, Ukraine, maksym_strikha@hotmail.com*

This article presents a simple model that explains significant reduction of work function in MXenes $Ti_{n+1}C_n$ with hydroxyl termination and demonstrates matching results to ones in the existing literature, obtained via complex computing based on the first principles. This model can be applied for results evaluation of the hydroxyl functionalization of various MXene types, due to prospects of the creation of novice emission electronics devices

Keywords: MXenes, work function, surface termination, hydroxy group.

Ya. Saliy¹, L. Nykyruy¹, G. Cempura², O. Soroka³, T. Parashchuk², I. Horichok¹

Periodic nanostructures induced by point defects in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, ihor.horichok@pnu.edu.ua

²AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland

³Ivano-Frankivsk National Medical University, Ivano-Frankivsk, Ukraine

Lead tin telluride solid solutions are excellent candidates for the *p*-type conduction legs of the thermoelectric generator modules. The investigation of their microstructure properties is an important issue, that can effectively modify their electronic and thermal transport properties. In this work, we show the experimental dependences of the $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ component distribution, which were identified as periodic nanostructures with an amplitude of $\lambda \approx 50\text{-}500$ nm. The observed periodicity is explained by the generation and recombination of point defects due to diffusion processes during the synthesis, sintering, and annealing of samples. A model describing the formation of such inhomogeneities in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ternary alloys during isothermal annealing is proposed.

Keywords: point defects, nanostructures, PbSnTe .

Received 17 September 2022; Accepted 19 February 2023.

Introduction

Lead telluride-based compounds are among the best materials for medium-temperature thermoelectric applications [1-4]. The electronic and thermal transport properties of these materials can well-tuned using the point defects and nano-inclusions [5-8]. However, a much more interesting effect is the formation of the self-organized nano-inclusions, which may have a significant effect on the physical properties. Particularly, the formation of periodic structures was observed in PbS , PbSe , and PbTe thin films grown by the thermal deposition method [8-11]. The observed changes of the Seebeck coefficient $S(d)$ and electrical conductivity $\sigma(d)$ at minima and maxima of the thickness dependences of the film were up to ~ 2 times. The authors associated this periodicity ($\Delta d \approx 30$ nm) with the dimensional quantum effect. However, if the amplitude of oscillations at the level of ten nanometers can still be explained by the dimensional quantum effect, the value of Δd at the level of hundreds of nanometers is questionable. In particular, in ref. [11], an increase in the electron concentration by ~ 2 times leads to a decrease in the period of oscillations also by ~ 2 times (from 200 to 100 nm), which is 5 times higher than the values estimated from the quantization

conditions.

The organization of periodic nanostructures not for film material, but bulk CdHgTe crystals, was established in ref. [12]. The authors claimed that the period of oscillation can vary from nanometers to micrometers. The main factor influencing this value is the absolute values and the ratio between concentrations of vacancies and interstitial atoms. The concentration of interstitial atoms may be several orders of magnitude lower than the concentration of vacancies. Therefore, the interstitial atoms, practically without affecting the properties of the material, determine the periodicity of vacancy distribution, which in turn determines the periodicity of nanostructures in the material. Other factors, i.e. the nature of the initial inhomogeneities in material, are less important.

Herein, in the case of the PbTe -based materials, we developed a model, which suggests that the carrier concentration is the main parameter to control the periodicity of the formed nanostructures. By tuning the carrier concentration of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ by I-doping we were able to establish the periodic structure of the material with an amplitude $\lambda \approx 50\text{-}500$ nm, which is confirmed by TEM analysis.

I. Experimental section

Synthesis and characterization of materials

Materials were synthesized in quartz ampoules evacuated to a residual pressure of 10^{-5} mbar. The ampoules were subjected to rigorous purification, which included washing in a $1\text{HNO}_3:3\text{HCl}$ concentrated acid mixture and frequent cleaning with distilled water and isopropanol. Polycrystalline $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{I}_y$ materials were synthesized by melting Pb (99.999%), Te (99.999%), Sn (99.99%), and PbI_2 (99.999%) at 1273 K. Each ampoule was shaken at the liquid state to force the mixing of the components and then taken from the furnace and quenched in cold water. The obtained ingots were crushed into a fine powder via hand milling in an agate mortar and then densified using the spark plasma sintering technique at 873 K for 20 min in a 10 mm diameter graphite mold under axial compressive stress of 50 MPa in an argon atmosphere. The heating/cooling rate was 50 K/min. For homogenization, all samples were annealed for 20 hours at 873 K in an argon atmosphere.

The structural analyses of the samples were studied using X-ray diffractometer STOE STADI P (by STOE & Cie GmbH, Germany) according to the modified Guinier geometry scheme using the transmission mode ($\text{CuK}\alpha_1$ -radiation, concave Ge-monochromator (111) of the Johann type; $2\theta/\omega$ -scan, angle interval $10.000^\circ \leq 2\theta \leq 85.000^\circ$ with the step of scanning of 0.015° ; the scan time in step 100-230 s). The initial processing of experimental diffraction arrays was performed using PowderCell (version 2.4) software packages.

For SEM and EDX analyses, the samples were embedded in conductive resin, and subsequently polished, using $0.1 \mu\text{m}$ diamond powder in a slurry. The analysis of the samples' chemical composition was carried out using a scanning electron microscope (JEOL JSM-6460LV Scanning Electron Microscope) equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy capabilities.

The specimen for TEM investigations was prepared

with the FIB technique. For TEM investigations, Titan Cubed G2 60-300 (FEI), a probe Cs-corrected (S)TEM was used. The microscope was equipped with the ChemiSTEM EDX system based on four windowless Silicon Drift Detectors (Super X). Phase identification based on Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns was performed using JEMS v4.7830 software (Pierre Stadelmann, JEMS-SAS, Switzerland).

II. Results and discussion

Fig. 1a presents powder X-ray diffraction patterns of pristine PbTe, $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}$, and $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}_{0.99}\text{I}_{0.01}$ solid solutions, normalized to the most intense (200) reflection. XRD results prove that all alloys have a structure of cubic PbTe. The estimated compositional dependence of the lattice parameter a for $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ agrees well with Vegard's law, as was already observed in earlier works [13].

SEM analysis of sintered samples (Fig. 1b) shows that there are no large macro defects, in particular, micrometer-sized pores, indicating the high homogeneity of the sample. This conclusion is also confirmed by the density measurements. In particular, for the $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}_{0.99}\text{I}_{0.01}$ sample, the value of ρ determined by the Archimedes method was equal to 99% compared with the theoretical XRD density.

The investigation of the structure using TEM indicates the presence of periodic formations (Fig. 2). The distance between them is up to 100 nm. The fact that the formation of these inclusions is caused by periodicity in the distribution of components is confirmed by the quantitative chemical composition analysis using EDX (Fig. 3-4). It is important to note that these inhomogeneities are not inclusions of another phase. Their crystal structure is similar to the structure of the matrix material.

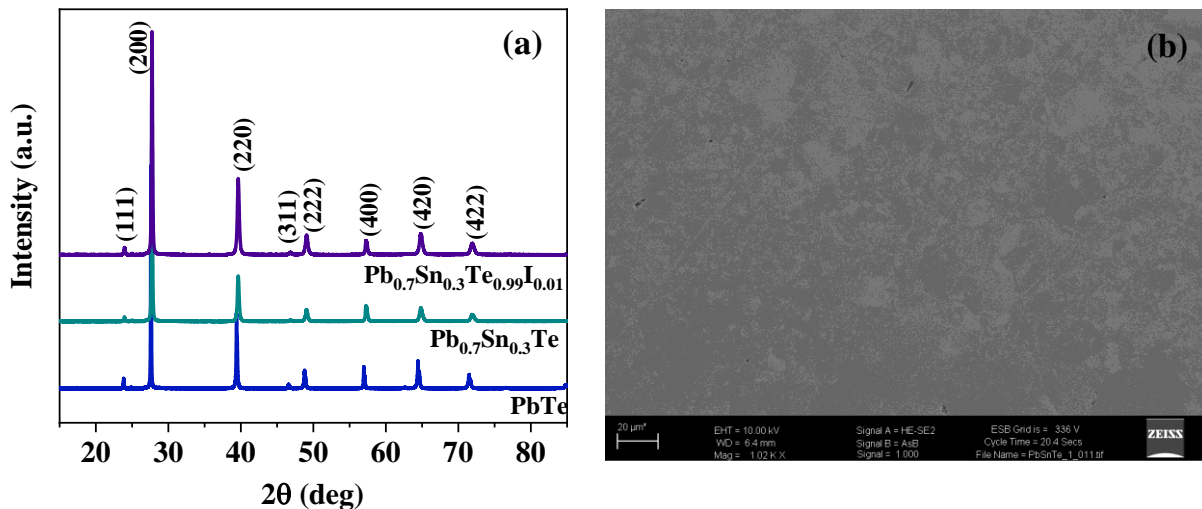


Fig 1. (a) The powder X-ray diffraction patterns for PbTe, $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}$, and $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}_{0.99}\text{I}_{0.01}$ specimens; (b) the Scanning Electronic Microscopy image for the representative $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}_{0.99}\text{I}_{0.01}$ sample.

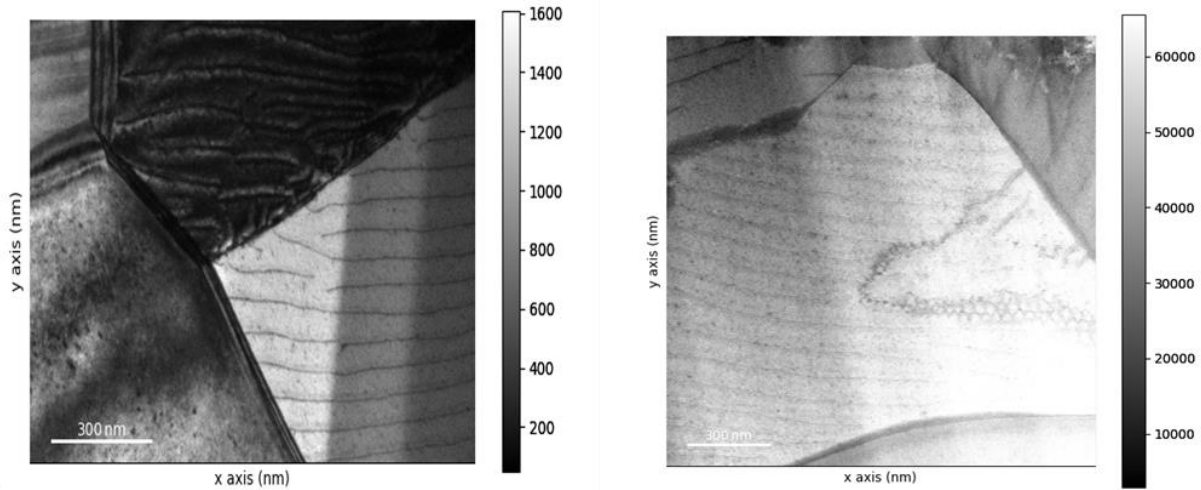


Fig. 2. Transmission electronic microscopy image of the p - $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}_{0.99}\text{I}_{0.01}$ specimen after spark plasma sintering.

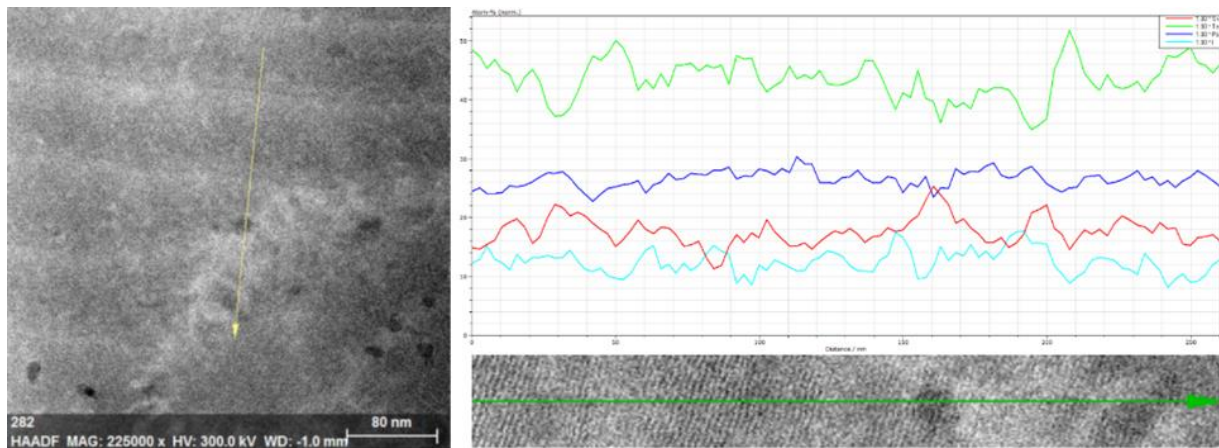


Fig. 3. EDX line scan for the $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}$ specimen after spark plasma sintering.

According to the EDX analysis data presented in Fig. 3, the Fourier analysis was performed. The results are shown in Fig. 4. It can be seen from the calculations that the distribution of the components of the solid solution along the direction of the quantitative elemental analysis has a well-defined periodic character. The theoretically determined oscillation period for tin and tellurium is approximately the same (≈ 42 nm), for lead, it is somewhat larger, but of the same order (≈ 50 nm). The most important thing here is that the distributions of Te and Sn are in antiphase with each other.

It is worth noting that the 1/3 part of the line along which the analysis was carried out is located at the grain boundary. In addition, in this area, a contrasting area is observed, which, according to elemental analysis, is enriched with tin and, accordingly, with a reduced content of lead and tellurium. This explains the slightly more intense oscillations in the concentration of components in this area. It is also important that a satisfactory correlation between the modeled curve and experimental ones was achieved when taking into account two harmonics - the main one, which almost completely determines the main characteristic features of the experimental dependence, and the additional one, which leads to some improvement of the corresponding correlation. Such a regularity may indicate the possibility of the existence of several (at least

two) factors that determine the periodic distribution of components in a solid solution. Moreover, one of them is dominant.

Model for diffusion instability of tellurium atoms distribution in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$

The essentially nonlinear nature of mutual diffusion processes in the ternary alloys results in the inhomogeneity of the distribution of components and defects [14]. A theoretical model describing the formation of the periodic distribution of mercury atoms in $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ during post-growth cooling is proposed in ref. [12, 15]. The mechanism of phenomena is based on the diffusion instability in a system containing vacancies and interstitial atoms. It was estimated, that if the initial concentration of interstitial mercury atoms is higher than some limit value of $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ for $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ at long-time annealing ($T=473$ K), the periodic distribution of mercury atoms appears from the insignificant fluctuation. The spatial and temporal scale of the distribution is determined by the equilibrium concentration of vacancies and does not depend on the specific type of fluctuation. The period increases from 10 nm to 3000 nm with a decrease in the equilibrium concentration of vacancies from 10^{19} to 10^{14} cm^{-3} . At low concentrations, the formation of the periodic structures takes a much longer

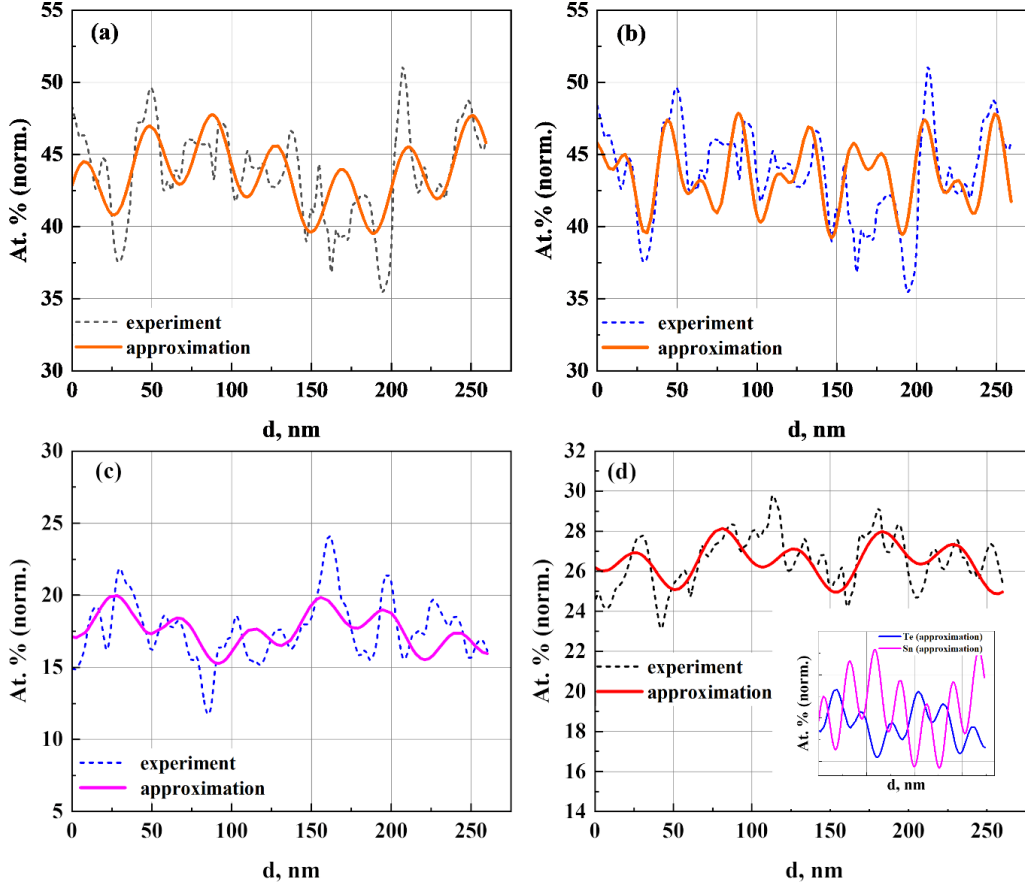


Fig. 4. The element distribution along the EDX line scanning. The dashed line indicates the experimental measurements, the solid lines indicate the simulation using the sinusoidal function. (a) – Te distribution (the main harmonic $\lambda = 40.3$ nm, the amplitude $p_a = 2.4$ at. %, the second harmonic $\lambda = 185$ nm); (b) – Te distribution (the main harmonic $\lambda = 40.3$ nm, the amplitude $p_a = 2.4$ at. %, the second harmonic $\lambda = 23$ nm); (c) Sn distribution (the main harmonic $\lambda = 42.8$ nm, the amplitude $p_a = 1.1$ at. %, the second harmonic $\lambda = 138$ nm); (d) Pb distribution (the main harmonic $\lambda = 50.9$ nm, the amplitude $p_a = 1.0$ at. %, the second harmonic $\lambda = 106.9$ nm). The inset shows that distributions of Te and Sn are in antiphase with an almost identical oscillation period of 41.5 ± 1.2 nm.

time.

Considering the concentration of free charge carriers, we can assume that the $p\text{-Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}_{0.99}\text{I}_{0.01}$ semiconductor possesses a concentration of lead acceptor vacancies $V_0 = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and donor interstitial lead atoms $I_{\text{Pb}} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. This material has a crystalline structure of the NaCl type with a lattice constant $a = 6.4611 \text{ \AA}$ [16], and therefore the concentration of the metal atoms is $S_0 = N_0 = 1.48 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Parameters of the diffusion coefficient of lead vacancies $D_0 = 2.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $E_D = 0.60 \text{ eV}$ [10] and the diffusion coefficient of interstitial lead atoms $D_0 = 6.64 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $E_D = 1.02 \text{ eV}$ [17]. Technological temperatures range from 600 K to 1300 K.

A system of equations describing the evolution of the concentration of Frenkel pairs, which considers the diffusion of each component, as well as their generation with the constant k_1 and recombination with the constant k_2 , has the following form [12,15]:

$$D_v \Delta V = k_1 S - k_2 VI, \quad (2)$$

$$D_i \Delta I = k_2 VI - k_1 S \quad (3)$$

where S , I , and V are the volume concentrations of lead atoms at lattice sites, interstitial lead atoms, and vacancies,

respectively; $k_2 = 4\pi\alpha D_i$, $k_1 = k_2 V_0 I_0 / S_0$. The formation time of the Frenkel pair is $\tau = k_1^{-1}$.

With the change of variables $V = vV_0$, $I = iI_0$, and $S = sS_0$, the original system of equations will be rewritten in the following form:

$$\lambda_v^2 \Delta v = s - vi, \quad (4)$$

$$\lambda_i^2 \Delta i = vi - s, \quad (5)$$

where $\lambda_v^2 = D_v / 4\pi\alpha D_i I_0$, $\lambda_i^2 = 1 / 4\pi\alpha V_0$. Taking the scale length $l = \lambda_i$, in the units of l , we will receive:

$$\gamma \Delta v = s - vi, \quad (6)$$

$$\Delta i = vi - s, \quad (7)$$

where $\gamma = \lambda_v^2 / \lambda_i^2 = 10^{-3}$.

From this system of equations, after summation, it follows that $\gamma \Delta v + \Delta i = 0$. Given that, at zero time, the relative concentrations are unit, we have:

$$\gamma v + i = \gamma + 1, \quad (8)$$

therefore

$$i = 1 + \gamma(1 - v). \quad (9)$$

The connection between s and v is as follows [12,15]:

$$V = V_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT} \times \frac{s-s_0}{s_0}\right), \quad (10)$$

in dimensionless variables $v = \exp(\alpha(s-1))$, where α is determined by the part of the vacancy formation energy that depends on the deviation of the concentration of lattice site atoms from the equilibrium value, and it is also determined by temperature. Therefore:

$$s = 1 + \frac{\ln(v)}{\alpha} \quad (11)$$

For small deviations, $v = 1 + \delta v$, the system of equations will be reduced to the equation of a harmonic oscillator for the concentration of vacancies in the coordinate space, and the solution will take the form:

$$v = 1 + \delta v_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right), \quad (12)$$

where δv_0 is the amplitude of the initial deviation at the point $x = 0$, and λ is the spatial period of oscillations, which have to be estimated. The concentration of nodal atoms:

$$s = 1 + \frac{\delta v_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)}{\alpha}, \quad (13)$$

and interstitial

$$i = 1 - \gamma \delta v_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right). \quad (14)$$

Substituting the approximate solutions into the differential equation for the concentration of vacancies, and leaving the terms with linear deviations from the equilibrium value, the period of spatial oscillations can be obtained as follows:

$$\lambda = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{1-\frac{1}{\alpha}}{\gamma}-1}}. \quad (15)$$

From the formula (15), we can see, that a significant impact on the period has γ . If $\gamma \ll 1$ and $\alpha > 1$, then in dimensionless units:

$$\lambda \approx 2\pi\gamma^{1/2}. \quad (16)$$

That is, in the dimensional units:

$$\lambda \approx 2\pi\lambda_v = \sqrt{\frac{D_v\pi}{\alpha D_i I_0}} \quad (17)$$

If $\gamma \rightarrow 1 - 1/\alpha$, then $\lambda \rightarrow \infty$.

Figs. 5-6 show the results of calculations of the distribution period depending on the temperature and vacancy concentration for different energies ΔE .

The solution of the system of equations by numerical methods confirms the received analytical solutions for small deviations at the crystallite boundary.

A strongly inhomogeneous interacting system with

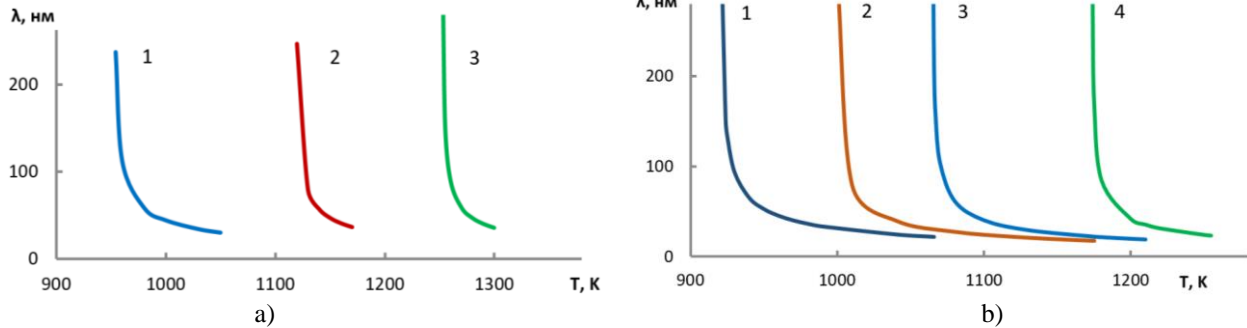


Fig. 5. Dependence of the period of oscillations on the technological temperature for: (a) $\Delta E = 0.3$ eV, with vacancy concentration $1 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$ (1), $2 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$ (2), and $3 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$ (3); (b) $\Delta E = 0.6$ eV, with vacancy concentration $1 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$ (1), $1.5 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$ (2), $2 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$ (3), and $3 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$ (4).

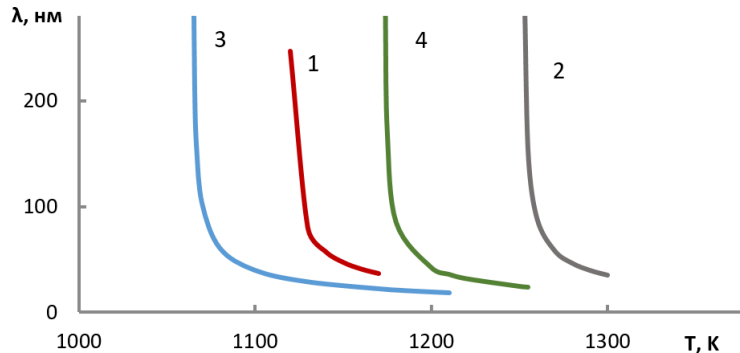


Fig. 6. Dependence of the period of oscillations on the technological temperature and vacancy concentration for $\Delta E = 0.3$ eV (with vacancy concentration $2 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$ (1) and $3 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$ (2)) and $\Delta E = 0.6$ eV (with vacancy concentration $2 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$ (3) and $3 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$ (4)).

diffusion can undergo a nonequilibrium phase transition. The system is open, it consumes vacancies formed from the outside media. The source of vacancies supports the existence of inhomogeneous structures. The described model was applied to describe the behavior of point defects in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. The theoretical prediction suggests that the instability leads to inhomogeneous spatial structures and significant inhomogeneities in the distribution of interstitial lead atoms. Even if relatively small changes around 5 - 10% are observed, the concentration of interstitial defects changes remarkably, up to 2 - 3 times. This may have a crucial effect on the electrophysical properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ due to possible compensation effects. Areas depleted of interstitial lead are enriched in cationic vacancies and may have p -type of conduction, while the rest of the sample is n -type. In $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, the degree of compensation is usually quite high, which provides a low concentration of carriers. For example, small (approximately 0.1%) deviations from the homogeneous spatial distribution of donors can lead to significant (several times) differences in the Hall coefficient for two parts of one sample. As a result, the transition to the impurity type when the local concentration of interstitial tellurium atoms changes by 2-3 times is possible and the instability mechanism provides a natural explanation for the formation of n -type inclusions in p -type conductivity materials.

Conclusions

In summary, the diffusion instability of the inhomogeneous distribution of lead in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ was

studied. A model for tellurium diffusion which includes two flows (fast interstitial defects and slow substitutions with preservation of lattice nodes) interacting with each other through cationic vacancies, is proposed. Vacancies may come, for example, from the surface, resulting in the fact, that their local concentration is always consistent with the local composition. For the exponential dependence of the concentration of vacancies on the composition, the homogeneous distribution can become unstable and turn into a certain inhomogeneous structure. With the available data for diffusion coefficients, it was found that the instability forms a layered structure with the concentration of internodal lead. Due to the presence of acceptor cationic vacancies, this observation can lead to the formation of internal p - n junctions.

Acknowledgements

The work was supported by the ESTEEM-3 H2020 EU-project, grant agreement No 823717 (AGH University of Science and Technology, Poland).

Saliy Ya. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor;

Nykyruy L. – Ph.D., Professor, Head of Physics and Chemistry of Solids Department;

Cempura G. – Ph.D., Scientist in the Centre of Electron Microscopy for Materials Science;

Soroka O. – Ph.D, Associate Professor;

Parashchuk T. – Ph.D., Department of Inorganic Chemistry;

Horichok I. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor.

- [1] I.V. Horichok, V.V. Prokopiv, R.I. Zapukhlyak, O.M. Matkivskyj, T.O. Semko, I.O. Savelikhina, T.O. Parashchuk, *Effects of oxygen interaction with PbTe surface and their influence on thermoelectric material properties*, J. Nano- Electron. Phys., 10(5) 05006 (2018); [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(5\).05006](https://doi.org/10.21272/jnep.10(5).05006).
- [2] T. Parashchuk, I. Horichok, A. Kosonowski, O. Cherniushok, P. Wyzga, G. Cempura, A. Kruk, K.T. Wojciechowski, *Insight into the transport properties and enhanced thermoelectric performance of n-type $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$* , J. Alloys Compd. 860, 158355 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158355>.
- [3] R. Knura, T. Parashchuk, A. Yoshiasa, K.T. Wojciechowski, *Evaluation of the double-tuned functionally graded thermoelectric material approach for the fabrication of n-type leg based on $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$* , Appl. Phys. Lett. 119, 223902 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0075126>.
- [4] T. Parashchuk, L. Chernyak, S. Nemov, Z. Dashevsky, *Influence of Deformation on $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_{1-y}\text{Iy}$ and $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{In}_y\text{Te}$ Films*, Phys. Status Solidi B, 18, 1 (2020); <https://doi.org/10.1002/pssb.202000304>.
- [5] I.V. Horichok, M.O. Galushchak, O.M. Matkivskyj, I.P. Yaremij, R.Ya. Yavorskyj, V.S. Blahodry, O.I. Varunkiv, T.O. Parashchuk, *Thermoelectric Properties of Nanostructured Materials Based on Lead Telluride*, J. Nano- Electron. Phys. 9(5), 05022 (2017); [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05022](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05022).
- [6] B. Naidych, T. Parashchuk, I. Yaremij, M. Moyseyenko, O. Kostyuk, O. Voznyak, Z. Dashevsky & L. Nykyruy, *Structural and Thermodynamic Properties of Pb-Cd-Te Thin Films: Experimental Study and DFT Analysis*, Journal of Elec. Mater., 50, 580 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08561-5>.
- [7] Taras Parashchuk, Bartłomiej Wiendlocha, Oleksandr Cherniushok, Rafal Knura, and Krzysztof Wojciechowski, *High Thermoelectric Performance of p-Type PbTe Enabled by the Synergy of Resonance Scattering and Lattice Softening*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 13, 41, 49027 (2021); <https://doi.org/10.1021/acsami.1c14236>.
- [8] L. Nykyruy, M. Ruvinskiy, E. Ivakin, O. Kostyuk, I. Horichok, I. Kisialiou, Y. Yavorskyj, A. Hrubyak, *Low-dimensional systems on the base of PbSnAgTe (LATT) compounds for thermoelectric application*, Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures, 106, 10-18 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.10.020>.
- [9] 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, 115 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00968-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00968-9).
- [10] E.I. Rogacheva, T.V. Tavrtna, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, K.A. Nasedkin, *Quantum size effects in PbSe quantum wells*, Applied Physics Letters, 80(15). 2690 (2002); <https://doi.org/10.1063/1.1469677>.

- [11] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin, *Oscillatory behavior of the transport properties in PbTe quantum wells*, Institute of Physics Publishing. Nanotechnology, 14, 53 (2003); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/1/313>.
- [12] A.S. Vasin, M.I. Vasilevsky, *Simulation of diffusion instability of a mercury atomic distribution in the cadmium-mercury-tellurium alloy*, Phys. Solid State, 48, 37 (2006); <https://doi.org/10.1134/S1063783406010082>.
- [13] R. Knura, T. Parashchuk, A. Yoshiasa, K. T. Wojciechowski, *Origins of Low Lattice Thermal Conductivity of Pb_{1-x}Sn_xTe Alloys for Thermoelectric Applications*. Dalt. Trans. 50 (12), 4323 (2021); <https://doi.org/10.1039/d0dt04206d>.
- [14] Y.P. Saliy, R.S. Yavorskyi, *The redistribution modeling of implanted impurity stimulated by vacancies*, Materials Today: Proceedings, 35, 576 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.017>.
- [15] M.I. Vasilevskiy and E.V. Anda, *Diffusion instability of homogeneous distribution of mercury in cadmium mercury telluride*, Semicond. Sci. Technol. 10, 157 (1995); <https://doi.org/10.1088/0268-1242/10/2/006>
- [16] Krzysztof T. Wojciechowski, Taras Parashchuk, Bartłomiej Wiendlocha, Oleksandr Cherniushok, and Zinovi Dashevsky, *Highly efficient n-type PbTe developed by advanced electronic structure engineering*, J. Mater. Chem. C, 8, 13270 (2020); <https://doi.org/10.1039/D0TC03067H>.
- [17] Y.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov, *Semiconducting Lead Chalcogenides*, Springer US, 1970. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8607-0>.

Я. Салій¹, Л. Никируй¹, Г. Цемпура², О.Сорока³, Т. Парашук², І.Горічок¹

Періодичні наноструктури, індуковані точковими дефектами в Pb_{1-x}Sn_xTe

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна, ihor.horichok@pnu.edu.ua

²Університет науки та технологій AGH, Краків, Польща

³Івано-Франківський національний медичний університет Івано-Франківськ, Україна

Тверді розчини на основі телуридів свинцю та олова є відмінними кандидатами для створення віток р-типу провідності модулів термоелектричного генератора. Дослідження їх мікроструктурних властивостей є важливим питанням, оскільки дозволяє ефективно змінювати їхні електронні властивості та перенесення тепла. У даній роботі показано експериментальні залежності розподілу компонентів Pb_{1-x}Sn_xTe, які ідентифіковані як періодичні наноструктури із амплітудою $\lambda \approx 50-500$ нм. Спостережувана періодичність пояснюється генерацією та рекомбінацією точкових дефектів внаслідок дифузійних процесів під час синтезу, спікання та відпалу зразків. Запропоновано модель, що описує утворення таких неоднорідностей у потрійних сполуках Pb_{1-x}Sn_xTe під час ізотермічного відпалу.

Ключові слова: точкові дефекти, наноструктури, PbSnTe.

A. T. Pathan¹, A. M. Shaikh², S.K.Sushant³, Shridhar N. Mathad^{3*}

Effect of synthesis methods and comparative study of structural properties of micro and nano Ferrites

¹Department of Physics, M.H. SabooSiddik College of Engineering, Mumbai, 400008, India, asrar.pathan@rediffmail.com.

²Department of Electronics, The New College, Kolhapur, 416014, India

³Department of Engineering Physics, K.L.E. Institute of Technology, Gokul Road, Hubballi, 580027 Karnataka, India

physicssiddu@gmail.com, physicssiddu@kleit.ac.in

In this study, $Mn_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$ ferrite samples with $x = 0.4$ and 0.6 were synthesized using a solid-state method and co-precipitation method. In order to determine the effects of various concentrations (x) on the ferrite's structure, particle size, and crystalline phases, prepared samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD). The XRD patterns revealed that the synthesized samples display a single-phase cubic spinel structure. FTIR analysis showed for both synthesis method have absorption band in the range 400 to 1000 cm^{-1} . SEM analysis shows extreme homogeneity of all the samples. EDX analysis was used to examine for $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$. The prepared ferrites powders contain Mn, Zn, and Fe, as shown in both synthesis methods. In this approach, alternative synthesis routes for these ferrites are suggested in this study in order to get around some limitations of the traditional preparation method.

Keywords: Ferrites, XRD, Solid state method, co-precipitation method.

Received 14 January 2023; Accepted 8 March 2023.

Introduction

Ferrites are a class of substances that have attracted a lot of attention recently because of their magnetic [1] and electrical characteristics [2,3], which make them perfect for a variety of applications in industries including electrical engineering, electronics, and tele communications [4,5]. Ferrites have been extensively used as magnetic cores in transformers, inductors, and other electrical components, and have been the subject of many studies due to their potential applications in magnetic data storage, microwave devices, and biomedical engineering. The properties of ferrites can be tailored by controlling the synthesis methods and particle size. In this context, micro and nano-sized ferrites have become increasingly popular due to their unique properties that differ from their bulk counterparts. The small particle size of micro and nano ferrites results in high surface-to-volume ratios, leading to enhanced

magnetic and electrical properties, as well as increased reactivity. The synthesis method used to produce ferrites has a significant impact on the structural and magnetic properties of the resulting material. For example, the synthesis process can determine the particle size, crystalline structure, and magnetic properties of ferrites [6-8]. Solid-state and solution-based approaches are the two primary groups into which ferrites' synthesis techniques may be divided. Solid-state methods, such as ceramic and sintering processes, produce ferrites with a dense and homogeneous structure, while solution-based methods, such as sol-gel, precipitation, and co-precipitation, produce ferrites with a more porous structure [9,10].

In this study, we aim to provide a comprehensive introduction to the effect of synthesis methods on the structural properties of ferrites and a comparative study of the structural properties of micro and nano ferrites [11,12]. The study will focus on the synthesis methods used to produce ferrites and the resulting structural properties,

including particle size, crystalline structure, and magnetic properties. The article will begin by providing an overview of the different synthesis methods used to produce ferrites, including solid-state and solution-based methods. The impact of various synthesis techniques on the crystalline structure, magnetic properties, and particle size of ferrites will thereafter be the main topic of discussion [13]. The structural characteristics of micro and nano ferrites will next be compared, with a focus on the variations in particle size, crystalline structure, and magnetic properties between these two categories of ferrites.

In conclusion, this article will provide a comprehensive overview of the effect of synthesis methods and a comparative study of the structural properties of micro and nano ferrites. By understanding the relationship between synthesis methods and structural properties, it is possible to optimize the synthesis process and tailor the properties of ferrites for specific applications [14,15]. $Mn_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$ Co-precipitation and ceramic methods have been used to synthesis ferrites [10,16,17]. The physical and structural, of these samples have been investigated and the final ferrite product has been identified using established analytical and experimental techniques.

I. Experimental

Samples preparation:

A. Wet-chemical method (co-precipitation method):

Wet chemical (co-precipitation approach) procedure were used to create manganese zinc ferrites from the series of $Mn_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$ ($x = 0.4, \text{ and } 0.6$). The Schematic diagram of co-precipitation method shown in fig 1. NaOH and $FeCl_3$ concentrations for each sample were held constant. Fe:Na ratios were obtained at a 1:4 ratio for each sample. For each sample, varying amounts of the salts

$MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $ZnCl_2$, and $FeCl_3$ were dissolved in distilled and deionized water. NaOH solution in a 100 ml beaker was stirred at room temperature using a magnetic stirrer at a speed of 60rpm. Drop by drop, the metallic ion solution was poured into the beaker holding the NaOH solution. Dark grey precipitates were produced during addition. The beaker containing the dark grey precipitates was set into a bath of water and ethylene glycol that had been preheated. Each sample received a different water bath temperature 60 minutes were spent on. After 60 minutes, the particles finally settled to the bottom of the beaker. After being removed from the water bath, the beaker was allowed to cool to a moderate temperature. Filtration was used to obtain the particles. The filtered particles were baked for 18 hours at $80^\circ C$ to dry them out. When the fine materials were finally produced, they were in powder form Cu K α radiation ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) was used in the x-ray powder diffraction technique to characterise these materials. These prepared samples ($x = 0.4 \text{ and } 0.6$) compositions had their lattice parameter computed. The Debye-Scherrer formula was used to estimate the average crystallite size of each sample [18-20].

B. Ceramic method (Solid state method):

The synthesis of $Mn_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$ by solid-state method involves the following steps which showed in Fig 2:

Weighing and mixing: Weigh the required amounts of high-purity MnO , ZnO , Fe_2O_3 , and a suitable dispersant (e.g. polyvinyl alcohol). The powders are then mixed thoroughly in a ball mill or mortar and pestle to ensure a homogeneous mixture.

Grinding and calcination: The powder mixture is then ground to a fine powder and calcined in air at a temperature of $800-1000^\circ C$ for 5 hours to obtain the desired spinel phase.

Milling and pelletizing: The calcined powder is then ground again to obtain a fine powder obtain a dense and homogeneous $Mn_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$ ceramic.

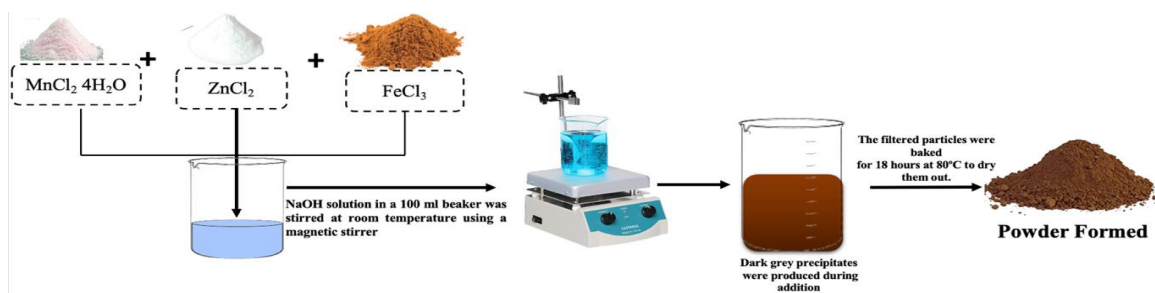


Fig.1. Schematic diagram of co-precipitation method.

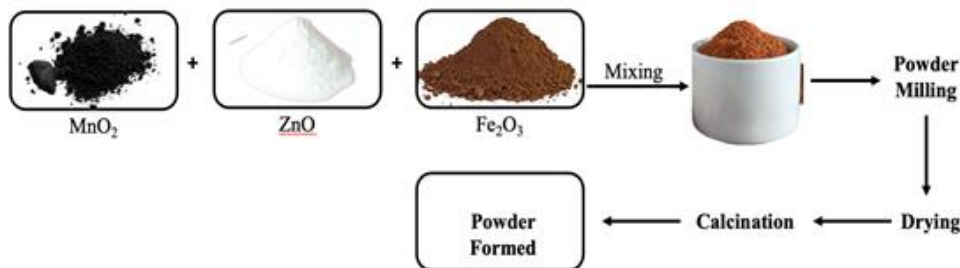


Fig. 2. Schematic diagram of Solid state method.

Characterization: The synthesized ceramic is characterized using techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and EDX analysis to determine its crystal structure, morphology and elemental composition [21,22].

Overall, the solid-state method is a simple and cost-effective method for synthesizing $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ceramic with good magnetic properties. These samples of $x = 0.4$ and 0.6 compositions had their lattice parameter computed. The Debye-Scherrer formula was used to estimate the average crystallite size of each sample [23].

II. Results and discussion

2.1 X-ray diffraction analysis

The sample was investigated by using X-ray diffraction techniques. The powder X-ray diffraction method observed reflections between 20° and 80° angles. The Mn-Zn ferrite samples were synthesized by conventional solid-state, and the Co-precipitation methods prepared were examined. For all compositions of $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, single-phase cubic spinel structure development is not shown in XRD patterns for all samples created by the ceramic technique but with some impurity peaks are observed its due to low sintering temperature and precursors used as started materials. Fig.3 displays the X-ray spectra of these materials (a and b). The development of ferrites is demonstrated by comparing Figures 3 (a) and 3(b) of the mixture's XRD pattern. As a result, it is discovered that the ceramic approach is not that much helpful in the synthesis of ferrites [24].

The co-precipitation method was used to manufacture samples of $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ with compositions ($x=0.4$ & 0.6) and the X-ray diffraction spectra show that Mn-Zn ferrite formed as a single phase in each case. The patterns observed match the XRD patterns for Mn-Zn ferrite that have been described in the literature. Figures 3 (a) and 3(b)

depict the X-ray diffraction pattern for $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0.4, 0.6$) for the samples A1, A2, and S1, S2. The synthesized ferrite sample is supported by the diffraction lines. Wide lines show that the particles are nanoscale. The average particle size for each composition was calculated from the line width of a number of peaks using the Scherrer formula [22]. Table 1 lists the values for the particle size and lattice parameter derived from the X-ray data. The errors listed are the sizes' standard deviations from the mean value. The relative ionic radius can be used to explain why the lattice parameter increases with zinc concentration. Zn^{2+} ions have an ionic radius of 0.82 , which is less than Mn^{2+} ions' ionic radius of 0.91 . As the concentration of Zn^{2+} ions in the Mn-Zn ferrite increases (i.e., x in $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ becomes larger), the average ionic radius of the A and B site metal ions in the crystal structure increases. This is because the ionic radius of Zn (0.74 \AA) is larger than that of Mn (0.83 \AA). When the size of the Zn^{2+} ions increases, the lattice parameter of the crystal also increases, since the larger ions require a larger lattice to maintain the same crystal structure. This is known as the "size effect" [25-27].

The Scherer formula was used to compute the lattice constants 'a' for samples generated using the two different procedures and the results were found to be in good agreement with the reported values. According to calculated lattice parameter values for the ferrite samples, the lattice constant value increased as the concentration (x) of manganese increased (Table 1). For instance, the lattice constant for $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ in the ceramic method progressively rises to 8.44 \AA for $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$. Similar to this, the lattice constant "a" for $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$, which is 8.45 \AA , climbs to 8.46 \AA for $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ when using the wet chemical approach (Table 1). This increase may be a result of the Mn^{2+} and Zn^{2+} cations larger ionic radii. Larger Mn^{2+} cations (0.83 \AA) replace smaller Zn^{2+} cations (0.73 \AA) in the samples when Mn^{2+} concentration rises. In their investigation of Mn-Zn ferrites, various researchers

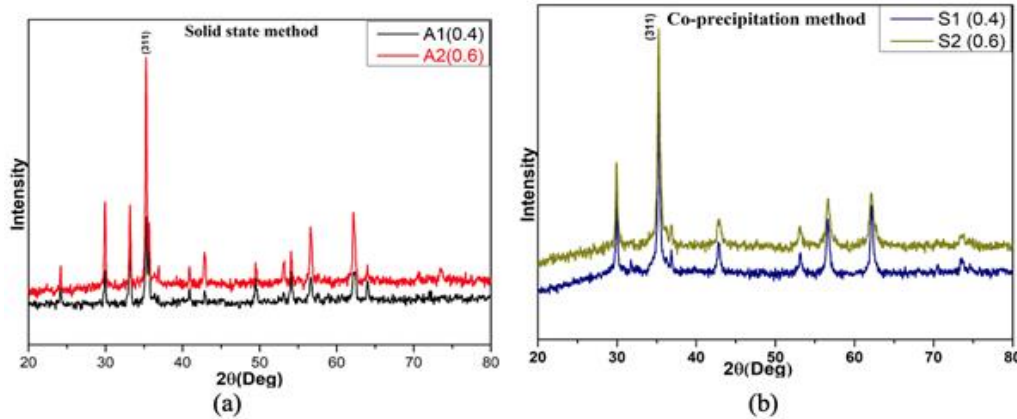


Fig. 3. The X-ray diffraction pattern for $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.4, 0.6$) prepared by ceramic method and co-precipitation method.

Table 1.

X	Composition	Ceramic method		Co-precipitation method	
		a in \AA (a)	Crystallite size nm(b)	a in \AA (b)	Crystallite size nm(b)
0.4	$Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$	8.44	27.40	8.46	29.76
0.6	$Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$	8.41	37.16	8.45	56.80

reported comparable observations.

2.2 Scanning Electron Microscopic Analysis (SEM)

The properties of ferrites are significantly influenced by the surface shape, grain size, and elemental makeup of the samples. More details on the grain nature of the samples are revealed by looking at the surface morphology and grain size variation of the system $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0.4$) with regard to Mn content. Figures 4.1–4.2 display typical micrographs for both series (A2 and S2) for the samples with $x=0.4$ along with the accompanying EDX spectra. The results of the SEM analysis demonstrate the extreme homogeneity of all the samples and shows micro powder with bead like structure formation. Additionally, there are no secondary phases, as seen by the sharp SEM pictures of all the samples. The lack of extra peaks in the XRD patterns supports this. The lack of extra peaks in the XRD patterns supports this. All of the samples' micrographs demonstrate the presence of numerous smaller grains with numerous interfaces, which directly affect the properties of these ferrites [28].

Fig. 4.1 SEM images and EDAX Spectra of $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ ($x=0.4$) ferrite sample prepared by co-precipitation method

2.3 EDAX Analysis

EDX analysis was used to examine the compounds' semi-quantitative elemental makeup. In Figures 4.1 and 4.2, the EDX spectra of each sample are displayed (b). The spectra demonstrate that Zn, Mn, and Fe are present in the produced ferrite powders. There is a small variation in the samples compositions levels of Zn, Mn, and Fe, according to the analysis. The mutual quantitative ratio of the elements, however, shows that the composition of the synthesized materials is quite near to the one assumed. Possible Zn evaporation during the synthesis at high temperatures may be the cause of the small disproportions [29,30].

Table 2.

Mass contents of individual ions in Mn-Zn ferrites as determined from EDAX analysis

Element	A2(x = 0.4)		S2(x = 0.4)	
	Weight %	Atomic%	Weight%	Atomic %
O K	24.71	54.57	25.35	55.37
Mn L	12.06	7.76	12.54	7.98
Fe L	37.99	24.03	37.83	23.67
Zn L	25.24	13.64	24.28	12.98

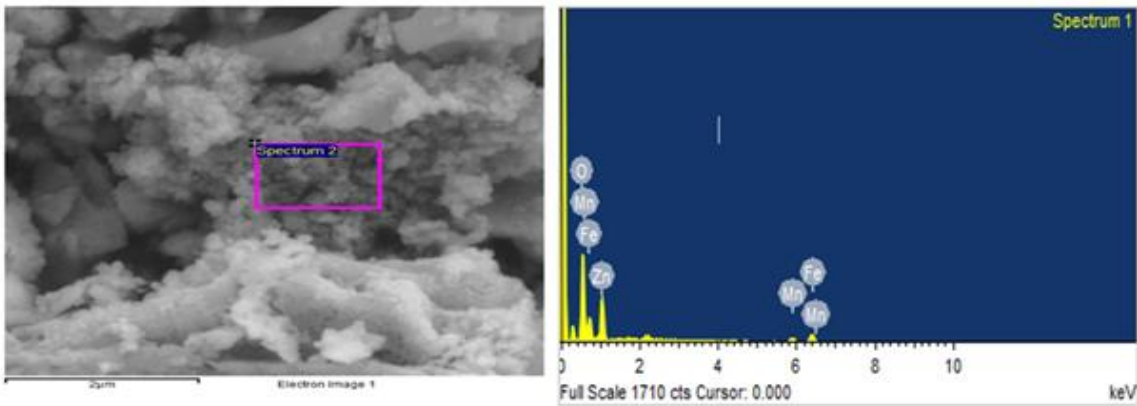


Fig.4.1(a)

Fig.4.1(b)

Fig. 4.1. SEM images and EDAX Spectra of $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ ($x = 0.4$) ferrite sample prepared by co-precipitation method.

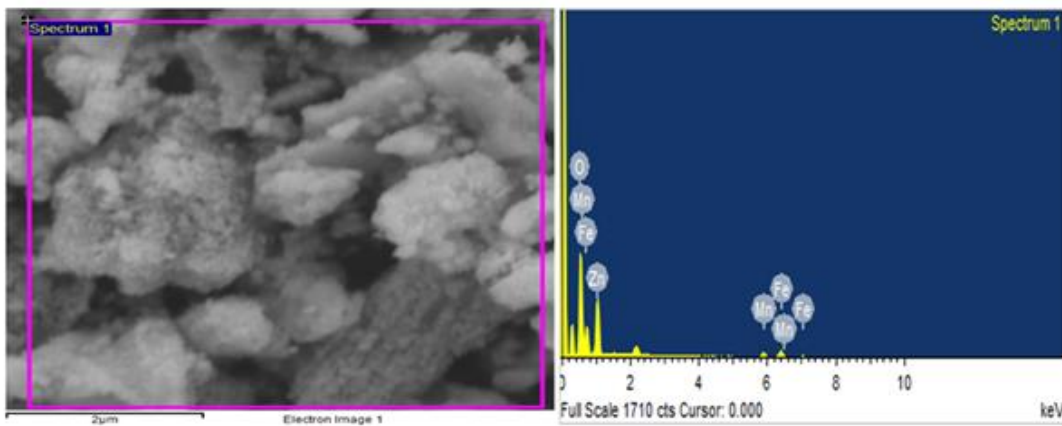


Fig. 4.2 (a)

Fig.4.2 (b)

Fig. 4.2. SEM images and EDAX Spectra of $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ ($x = 0.4$) ferrite sample prepared by ceramic method.

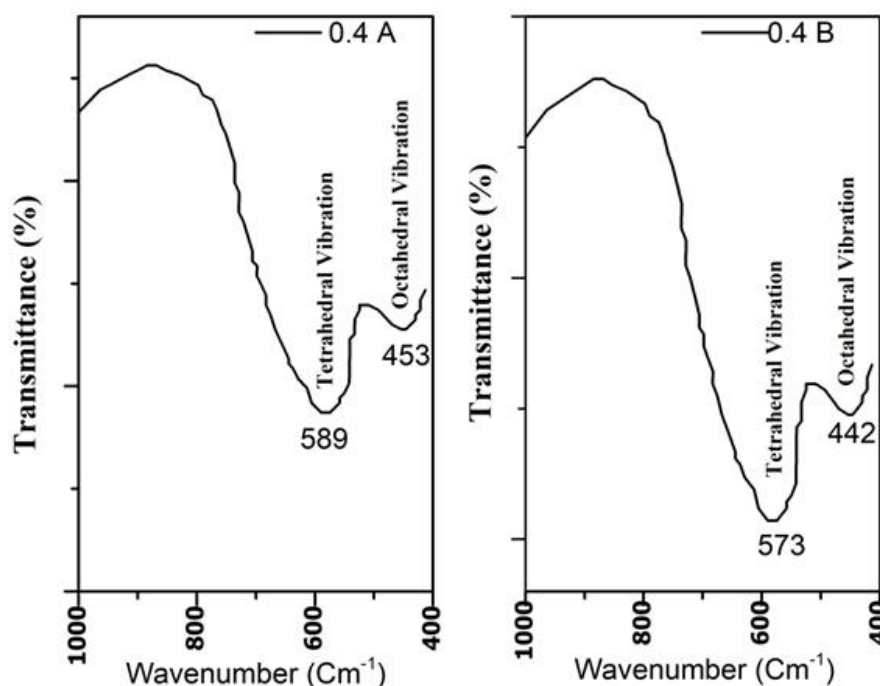


Fig.5. FTIR analysis of $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ samples (A- Solid state, B- Co-pp method).

2.4 FTIR Analysis

Figure 5 demonstrates the FTIR spectra of the solid state (Fig. 5A) and chemical method (Fig.4B) samples ferrite samples with $X = 0.4$ in the range from 400 to 1000 cm^{-1} . The spectra show two main absorption bands below 600 cm^{-1} which is a common characteristic of ferrites[30]. Metal- oxygen stretching vibrations both the samples confirms the cubic structure [31]. The high frequency band lies in the range 573–589 cm^{-1} while the low frequency band lies in the range 442–453 cm^{-1} . Normal ferrites both absorption bands depend on the nature of octahedral Me–O stretching (where Me-metal) vibration and nature of tetrahedral Me–O stretching vibration reveals formation ferrites [33,34]. These two observed bands (ν_1 and ν_2) correspond to the intrinsic vibrations of tetrahedral and octahedral $Fe^{3+}-O^{2-}$ complexes, respectively. Thus FTIR confirms the cubic nature of ferrite samples [35].

have been successfully prepared by both the co-precipitation process and the Solid state method. Samples examined using XRD, SEM and EDX consequences confirmation of formation of pure cubic-phase spinel-type by using Co-precipitation process $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ structure with well-crystalline nature by comparing both the synthesis methods Co-precipitation method is the best Mn-Zn synthesis. The average crystallite size was observed in the range from 27 to 37 nm for the ceramic method and 29 to 56 nm for Co-precipitation method. FTIR analysis showed for both synthesis method have absorption band in the range of 442–453 cm^{-1} (ν_1) and 573–589 cm^{-1} (ν_2).SEM images showed the ferrites samples particles-like morphology of the samples, shows micro powder with bead like structure formation. The quantitative mutual ratio of the elements (EDX) demonstrates that the composition of the synthesized materials.

Conclusions

Cubic Spinel $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0.4$ & 0.6) particles

Pathan A. T.–;Assistant Professor, Ph.D.;
Shaikh A. M.–; Professor, Ph.D.;
Sushant S.K. –; Assistant Professor, Ph.D.;
Shridhar N. Mathad – Associate Professor, Ph.D.

- [1] K.P Mudholakar, S. Tambe Vinaykumar, S.S Kakati, S. N. Mathad., *Effect of Sintering condition on Magnetization and Microstructure of $Cu_xCo_{(1-x)}Fe_2O_4$ Ferrites*, Int. J. Adv. Sci. Eng, 9(2), 2678 (2022); <https://doi.org/10.29294/IJASE.9.2.2022.2678-2685>.
- [2] R. S. Totagi, N. J. Choudhari, S. S. Kakati, C. S. Hiremath, S. B. Koujalagi, and R. B. Pujar, *Electrical properties of Ni-Mg-Cu nanoferrites synthesized by sucrose precursor technique*, Scholars Research Library Der Pharma Chemica, 7(3), 11(2015); Accessed: Feb. 21, 2023.
- [3] S. S. Gandhad, P. M. Patil, S. N. Mathad, L. v. Hublikar, P. R. Jeergal, and R. B. Pujar, *Effect of Aluminum Doping on Structural and Mechanical Properties of Ni–Mg Ferrites*, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 28(4), 271 (2019); <https://doi.org/10.3103/S1061386219040046/FIGURES/3>.
- [4] A. Kumar, S. Molakeri, S. Kalyane, A. B. Kulkarni, and S. N. Mathad, *Elastic Properties of Nickel Ferrite Synthesized by Combustion and Microwave Method using FT-IR Spectra*, Int. J. Adv. Sci. Eng, 3(422), (2017), Accessed: Feb. 21, 2023.

- [5] M. R. Patil, M. K. Rendale, S. N. Mathad, and R. B. Pujar, *FTIR Spectra and Elastic Properties of Cd-Substituted Ni-Zn Ferrites I*, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 26(1), 33 (2017); <https://doi.org/10.3103/S1061386217010083>.
- [6] S. S. Yattinahalli, S. B. Kapatkar, N. H. Ayachit, and S. N. Mathad, *Synthesis and structural characterization of nanosized nickel ferrite*, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 22(3), 147 (2013); <https://doi.org/10.3103/S1061386213030114/METRICS>.
- [7] S. N. Adarakatti V S Pattar P K Korishettar, B V Grampurohit, S. N. Mathad. A B Kulkarni, *Synthesis, structural and electrical studies of li-ni-cu nano ferrites*, Acta Chemica Iasi, 26(1), 1 (2018); <https://doi.org/10.2478/achi-2018-0001>.
- [8] Shashidhargouda. H. R. and S. N. Mathad, *Synthesis and structural analysis of Ni_{0.45} Cu_{0.55} Mn₂O₄ by Williamson–Hall and size–strain plot methods*, Ovidius University Annals of Chemistry, 29(2), 122 (2018); <https://doi.org/10.2478/AUOC-2018-0018>.
- [9] S. Vijaykumar, V. R. Hiremath, S. K. Sushant, and S. N. Mathad, *Synthesis, Characterization and Evaluation of δ -Al₂O₃ Nanoparticles Prepared by Chemical Method with Variation of pH*, Journal of Nano- and Electronic Physics, 14 (3), 3027 (2022); [https://doi.org/10.21272/JNEP.14\(3\).03027](https://doi.org/10.21272/JNEP.14(3).03027).
- [10] S. Kakati, M. K. Rendale, and S. N. Mathad, *Synthesis, Characterization, and Applications of CoFe₂O₄ and M-CoFe₂O₄ (M = Ni, Zn, Mg, Cd, Cu, RE) Ferrites: A Review*, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 30(4), 189 (2021); <https://doi.org/10.3103/S1061386221040038>.
- [11] S. S. Yattinahalli, S. B. Kapatkar, and S. N. Mathad, *Review of Nanoscience Materials and its applications*, Research Journal of Engineering and Technology, 7(3), 121 (2016); <https://doi.org/10.5958/2321-581X.2016.00024.6>.
- [12] S. S. Yattinahalli, S. B. Kapatkar, and S. N. Mathad, *Structural and Mechanical Properties of a Nano Ferrite*, Advanced Science Focus, 2(1), 42(2014); <https://doi.org/10.1166/ASFO.2014.1079>.
- [13] A. B. Kulkarni and S. N. Mathad, *Effect of Sintering Temperature on Structural Properties of Cd doped Co-Zn Ferrite*, Journal of Nano- and Electronic Physics, 10(1), 1001 (2018); [https://doi.org/10.21272/JNEP.10\(1\).01001](https://doi.org/10.21272/JNEP.10(1).01001).
- [14] R. M. Shedam, A. M. Bagwan, S. N. Mathad, A. B. Gadkari, M. R. Shedam, and R. G. Sonkawade, *Nd³⁺ added Mg–Cd ferrite material study the thick film gas sensing properties*, Mater Chem Phys, 293, 126871 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126871>.
- [15] R. M. Shedam, P. P. Kashid, S. N. Mathad, R. B. Deshmukh, M. R. Shedam, and A. B. Gadkari, *Ferrites gas sensors: A Review*, Physics and Chemistry of Solid State, 23(3), 626 (2022); <https://doi.org/10.15330/PCSS.23.3.626-640>.
- [16] S. U. Durgadsimi, V. R. Kattimani, N. S. Maruti, A. B. Kulkarni, and S. N. Mathad, *Synthesis and structural analysis of nickel ferrite synthesized by co-deposition*, Eurasian Physical Technical Journal, 18(4) (38), 14-19 (2021); <https://doi.org/10.31489/2021NO4/14-19>.
- [17] R. Y. Kolekar, S. B. Kapatkar, and S. N. Mathad, *Nickel-Doped Cobalt Zinc Ferrites Co_{0.8-x}Ni_xZn_{0.2}Fe₂O₄(x=0.0–0.56) by Solid-State Reaction: Synthesis and Characterization*, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 29(4), 196 (2020); <https://doi.org/10.3103/S1061386220040044/FIGURES/5>.
- [18] R. Vishwarup and S. N. Mathad, *Facile Synthesis of Nano Mg-Co Ferrites (x=0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, and 0.40) via Co-precipitation Route: Structural Characterization*, Materials International, 2(4) 0471-0476 (2020); <https://doi.org/10.33263/Materials24.471476>.
- [19] M. B. Tahir, T. Iqbal, A. Hassan, and S. Ghazal, *Wet Chemical Co-precipitation Synthesis of Nickel Ferrite Nanoparticles and Their Characterization*, J InorgOrganometPolym Mater, 27(5), 1430 (2017); <https://doi.org/10.1007/S10904-017-0598-5/FIGURES/7>.
- [20] P. Zsabka, G. Leinders, A. Baena, T. Cardinaels, K. Binnemans, and M. Verwerft, *Synthesis of gadolinium-doped thorium dioxide via a wet chemical route: Limitations of the co-precipitation method*, Journal of Nuclear Materials, 489, 211 (2017); <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2017.03.052>.
- [21] Z. Zhang, Y. Liu, G. Yao, G. Zu, and Y. Hao, *Synthesis and Characterization of NiFe₂O₄ Nanoparticles via Solid-State Reaction*, Int J Appl Ceram Technol, 10(1), 142 (2013); <https://doi.org/10.1111/J.1744-7402.2011.02719.X>.
- [22] P. Parhi, T. N. Karthik, and V. Manivannan, *Synthesis and characterization of metal tungstates by novel solid-state metathetic approach*, J Alloys Compd, 465(1-2), 380 (2008); <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2007.10.089>.
- [23] S. Mathad, *Solid-State Synthesis and Structural Features of Li_{0.5}Ni_{0.75-x/2}Zn_{x/2}Fe₂O₄ Ferrites*, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, (2019); <https://doi.org/10.3103/S1061386219010060>.
- [24] J. F. Marco, J. R. Gancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. Ríos, and F. J. Berry, *Characterization of the Nickel Cobaltite, NiCo₂O₄, Prepared by Several Methods: An XRD, XANES, EXAFS, and XPS Study*, J Solid State Chem, 153(1), 74 (2000); <https://doi.org/10.1006/JSSC.2000.8749>.
- [25] S. S. Kakati, T. M. Makandar, M. K. Rendale, and S. N. Mathad, *Green Synthesis Approach for Nanosized Cobalt Doped Mg–Zn through Citrus Lemon Mediated Sol–Gel Auto Combustion Method*, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 31(3), 131 (2022); <https://doi.org/10.3103/S1061386222030049/TABLES/2>.

- [26] S. Kazi, S. Feeda. S. S. Kakati, S. N. Mathad, S. L. Galgali, M. K. Rendale, *Sintering Temperature Dependent Structural and Mechanical Studies of $Ba_xPb_{1-x}TiO_3$ Ferroelectrics*, Journal of Nano- and Electronic Physics, 12(4), 4018 (2020); [https://doi.org/10.21272/JNEP.12\(4\).04018](https://doi.org/10.21272/JNEP.12(4).04018).
- [27] M. C. Dimri, S. C. Kashyap, D. C. Dube, and S. K. Mohanta, *Complex permittivity and permeability of Co-substituted NiCuZn ferrite at rf and microwave frequencies*, J. Electroceram., 16(4), 331 (2006); <https://doi.org/10.1007/s10832-006-9874-4>.
- [28] R. Sen, P. Jain, R. Patidar, S. Srivastava, *Synthesis and characterization of nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) nanoparticles prepared by sol-gel method*, Elsevier, 2, 3750 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.165>.
- [29] G. Padmapriya, A. Manikandan, V. Krishnasamy, S. K. Jaganathan, and S. A. Antony, *Enhanced Catalytic Activity and Magnetic Properties of Spinel $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) Nano-Photocatalysts by Microwave Irradiation Route*, J Supercond Nov Magn, 29 (8), 2141 (2016); <https://doi.org/10.1007/S10948-016-3527-X>.
- [30] L. C. Shidaganal, A. B. Kulkarni, S. B. Kapatkar, S. N. Mathad, and R. B. Pujar, *Al-Doped Co-Cd Nanoferrites by Solution-Combustion Synthesis: Preparation and Structural Characterization*, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 29(3), 176 (2020); <https://doi.org/10.3103/S1061386220030103>.
- [31] R. D. Waldron, *Infrared spectra of ferrites*, Physical Review, 99(6), 1727(1955); <https://doi.org/10.1103/PHYSREV.99.1727>.
- [32] M. K. Rendale, S. N. Mathad, and V. Puri, *Structural, mechanical and elastic properties of $Ni_{0.7-x}Co_xZn_{0.3}Fe_2O_4$ nano-ferrite thick films*, Microelectronics International, 34(2), 57 (2017); <https://doi.org/10.1108/MI-02-2016-0009/FULL/HTML>.
- [33] S. L. Galagali et al., *Fourier transform infrared spectroscopy and elastic properties of $Mg_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ ferrite systems.*, Thaiscience.info, 41(5), 992 (2023).
- [34] M. Patil, M. Rendale, S. Mathad, FTIR spectra and elastic properties of Cd-substituted Ni-Zn ferrites, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 26(1), 33 (2017); <https://doi.org/10.3103/S1061386217010083>.
- [35] Ied Mohammed Mnawe , M. Y. Hassaan , Osama Mohmaed Hameda , A.S. Abdel-Moety, *XRD, FTIR and electrical properties investigation of $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Cr_xFe_{2-x}O_4$ thin films*, NVEO, 9(1), 1617 (2022).

A.T. Патан¹, А.М.Шейх², С.К. Сушант³, С.Н. Матхад³

Вплив методів синтезу та порівняльне дослідження структурних властивостей мікро- та наноферитів

¹Кафедра фізики, Інженерний коледж Сабу Сіддіка, Мумбаї, 400008, Індія, asrar.pathan@rediffmail.com,

²Кафедра електроніки, Новий коледж, Колхатур, 416014, Індія,

³Кафедра інженерної фізики, К.Л.Е. Технологічний інститут, Хаббали, 580027 Карнатака, Індія

Зразки фериту $Mn_{(x)}Zn_{(1-x)}Fe_2O_4$ із $x = 0,4$ та $0,6$ синтезовано твердотільним методом і методом співосадження. Щоб визначити вплив різних концентрацій (x) на структуру фериту, розмір частинок і кристалічні фази, підготовлені зразки аналізували за допомогою рентгенівської дифракції (XRD). Рентгенограми показали, що синтезовані зразки мають однофазну структуру кубічної шпінелі. Аналіз FTIR показав, що для обох методів синтезу характерною є смуга поглинання в діапазоні від 400 до 1000 cm^{-1} . Аналіз SEM показує надзвичайну однорідність усіх зразків. Для дослідження $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ використовували EDX аналіз. Приготовані феритові порошки містять Mn, Zn і Fe, як було показано в обох методах синтезу. У цьому дослідженні пропонуються альтернативні шляхи синтезу цих феритів, щоб обійти деякі обмеження традиційного методу приготування.

Ключові слова: ферити, XRD, твердотільний метод синтезу, метод співосадження.

A.I. Kashuba

Influence of metal atom substitution on the electronic and optical properties of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ and Au) solutions

Department of General Physics, Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, andrii.i.kashuba@lpnu.ua

The solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$, and Au) solutions crystallize in the cubic structure and are studied in the framework of density functional theory. The theoretical first-principle calculations of the electronic band structure, density of states, and refractive index of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$, and Au) solutions are estimated by the generalized gradient approximation (GGA). A Perdew–Burke–Ernzerhof functional (PBE) was utilized. Formation energy is calculated based on the results of the total energy of the study samples. The effective mass of the electrons and holes was calculated based on the electronic band structure. The influence of atom substitution on electron conductivity and mobility is discussed. To study the optical properties was use a complex dielectric function $\epsilon(\hbar\omega)$. The spectral behaviour of the refractive index was calculated based on the dielectric function.

Keywords: density functional theory, electron band structure, formation energy, effective mass, density of state, refractive index.

Received 10 December 2022; Accepted 6 March 2023.

Introduction

Cadmium chalcogenides (CdY , with $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ and Te) represent the $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ group of crystalline materials that reveal a semiconducting behaviour. These materials embrace large and important research fields because of their wide application potential in various fields of optoelectronic devices [1]. CdTe semiconductor has proven to be a leading compound for manufacturing cost-effective second-generation photovoltaic devices [1]. Cadmium telluride is having a direct band gap with an energy of ~ 1.45 eV and a high absorbance (above 10^5cm^{-1}) [2–4]. This makes it an excellent light-absorbing layer for solar cells. Now, for building solar cells use the low dimensions of the photovoltaic cells. In particular, it's a thin film. Usually, CdTe is deposited on glass, quartz, mica, silicon or many other substrates. But it can also be deposited on substrates like metal foil or polymer sheets [5–7]. Also, Ref. [7] quoted that the formation of a low resistive contact on the CdTe surface is one of the most critical issues for the fabrication of a highly efficient CdTe thin film solar cell. Schottky energy barrier is higher than

~ 0.4 eV, and is formed at the CdTe/metal back contact interface [7–9]. Schottky barrier can be efficiently lowered by doping the CdTe surface using a thin layer of Cu [6, 7, 9]. Cu can diffuse from the back contact into the CdTe thin film. As a result, Cu can enter in CdTe as a doping element, which is a donor. Also, copper can substitute cadmium atoms or free position of Cd vacancy. In literature found many experimental works with studies of Cu and/or Ag doping/substitution in CdTe [10–17]. About identification of Cu and Ag acceptor levels in CdTe was a study in Ref. [18].

A new step in studies of low-dimension systems is quantum dots (QDs) or nanocrystals (NCs) [19, 20]. Also, QDs based on CdTe have potential applications in novel light emitters, next-generation solar cells, sensing, and biomedical diagnostics [19]. This research branch has a perspective using doped QDs, such as $\text{CdTe}:\text{Au}$ [19].

In the present work, the electronic band structure, formation energy, density of states and refractive index of the solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ and Au) solutions have been calculated for the first time. In the literature was founded information about studies of physical properties of the CdTe with Cr -doped [21–23], Sn -doped [24], V and P -

doped [25], Cu-doped [26], V-dopes [23, 27], As and P-doped [28], Cl-doped [29]. In the case of substitution of Cd atom in CdTe usually using atoms of Mn [30, 31], Ti [32], Zn [33], et al. Only diffusion of Cd vacancies and interstitials of Cd, Cu, Ag, Au and Mo in CdTe was studied in Ref. [34].

The paper is organized as follows. The next section introduces the calculation techniques used. The first subsection in the second section reports the main results of the structure analysis of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions. *Ab initio* calculations of the formation energy of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions are elucidated in the second subsection. The third subsection in the second section is the study of the electronic band structure of the solid solutions. The density of states and refractive index of the solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions are elucidated in the fourth and five subsections, respectively. Finally, the conclusions are drawn in the last section.

I. Methods of calculation

In preview work [35], was reported about electron, phonon, optical and thermodynamic properties of the CdTe crystal. In the present work, the electronic energy spectra of the solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions have been calculated for the first time. The theoretical calculations were performed within the framework of the density functional theory (DFT). To calculate the properties of single-crystalline $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$, a crystalline lattice with the basal parameters given below in Table 1 was used. To describe the exchange-correlation energy of the electronic subsystem, we used a functional taken in the approximation of generalized gradient (GGA) and Perdew–Burke–Ernzerhof (PBEsol) parameterization [36]. Ultrasoft Vanderbilt’s pseudopotentials [37] served as ionic potentials.

In our calculations, the value $E_{\text{cut-off}} = 880$ eV was taken for the cutting-off energy of the plane waves (this energy corresponded to the minimum value of the total energy). The convergence of the total energy was about 5×10^{-6} eV/atom. Integration over the Brillouin zone (BZ) was performed on a $2 \times 2 \times 2$ grid of k points, using a Monkhorst–Pack scheme [38]. At the initial stage of our calculations, we optimized a starting CdTe structure for the case of $3 \times 3 \times 3$ supercell (see Ref. [35]). The atomic coordinates and the unit-cell parameters were optimized following a Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno technique. Optimization was continued until the forces acting on atoms became less than 0.01 eV/Å, the maximum displacement less than 5.0×10^{-4} Å, and the mechanical stresses in the cell less than 0.02 GPa. The energy band diagram was constructed using the points $X(0.5, 0, 0.5)$, $R(0.5, 0.5, 0.5)$, $M(0.5, 0.5, 0)$ and $\Gamma(0,0,0)$ of the Brillouin zone in the reciprocal space (see Fig. 1).

The $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) samples were modelled as follows. First formed a $3 \times 3 \times 3$ supercell of the initial compound, CdTe, based on its already optimized structure. The next stage was the theoretical construction of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions. In the optimization structure CdTe, Cd atoms were gradually replaced by X ($X = \text{Cu, Ag and Au}$). For such

substitution, the crystal structure of optimization structure CdTe was changed on a triclinic with symmetry $P1$. Finally, structures of $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) were optimization with finding crystal structure. Obtained of $\text{Cd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Te}$ structure is drawn in figure 2 for visualization. Optimization lattice parameters and bulk modules (B) are listed in Table 1 (see section 2.1).

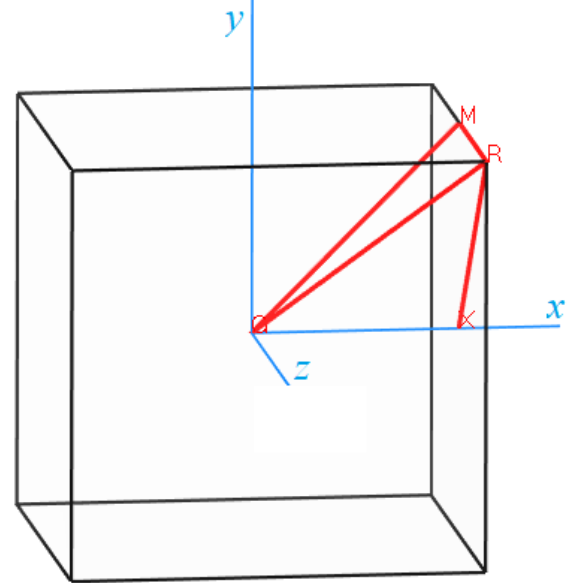


Fig. 1. BZ of cubic $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) crystal.

Table 1. Structure parameters of $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) crystals

Sample	a , Å	V , Å ³	B , GPa
$\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$	6.39181	261.14	46.3
$\text{Cd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Te}$	6.45826	269.37	54.9
$\text{Cd}_{0.75}\text{Au}_{0.25}\text{Te}$	6.46845	270.65	43.3

II. Results and Discussion

2.1. Crystal structure of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions

The X-ray diffraction data (XRD) of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions was been simulation and shown in figure 3. Theoretical XRD of CdTe crystals with cubic structure is given for comparison.

The XRD (see Fig. 3(a)) show that all samples have one intense reflection peak of approximately between 30° – 30.4° . If compared these data with the cubic CdTe, we can see that the main peak shifts to a higher region. Also, the maximum shifting of the main peak is obtained for sample $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$ (see Fig. 3(b)).

As result, solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions crystallize in a cubic structure, with the unit-cell dimensions for different samples and atoms position listed in Table 1 and 2, respectively.

In Fig. 4, the structure parameters and bulk modules of the solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions

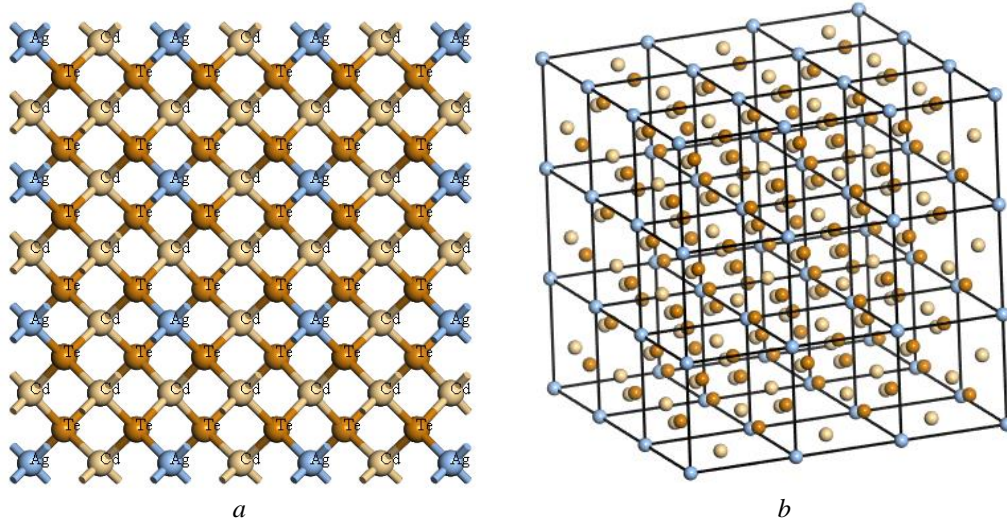


Fig. 2. Crystal structure (a) in (1 1 0) plane and $3 \times 3 \times 3$ supercell (b) of $\text{Cd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Te}$ crystal.

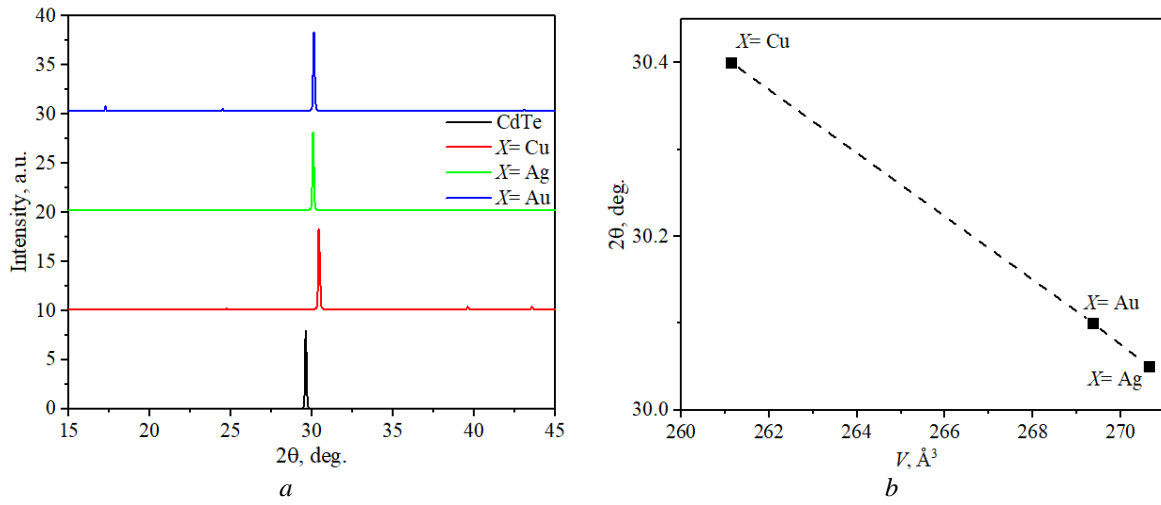


Fig. 3. Theoretical XRD (a) of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ and Au) solutions (see information in legend).

Table 2.

Atoms position of $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ and Au) crystals				
Element	Atom Number	x/a	y/b	z/c
$X = \text{Cu/Ag/Au}$	1	0.0	0.0	0.0
Cd	1	0.0	0.5	0.5
Cd	2	0.5	0.0	0.5
Cd	3	0.5	0.5	0.0
Te	1	0.241779	0.241779	0.241779
Te	2	-0.241779	-0.241779	0.241779
Te	3	-0.241779	0.241779	-0.241779
Te	4	0.241779	-0.241779	-0.241779

are shown as a function of the atom radius X ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ and Au). This analysis shows that lattice parameters (a) and volume cell (V) linearly increase with increasing atom radius of substitutions element. But, the bulk module is shown a maximum value, 54.9 GPa, for sample $\text{Cd}_{0.7}\text{Ag}_{0.25}\text{Te}$. Also, the minimum value, 43.3 GPa, was obtained for $\text{Cd}_{0.7}\text{Au}_{0.25}\text{Te}$ and not much higher (46.3 GPa) for $\text{Cd}_{0.7}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$. If compared these data with the data obtained from a calculation using the same method for CdTe (45.13 GPa [35]), we can see that the solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$ solution shows a much close value.

2.2 Formation energy of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ and Au) solutions

For solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ solutions was considered only one position of locating X ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ and Au) atoms in the structure of 'parent' CdTe (see information in Table 2). The formation energy of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ solutions, when there is a substitution of Cd atom by X ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ and Au) atom is considered, is estimated pursuant to the following equation:

$$E_f = E_{SS} + E_{Cd} - E_{CdTe} - E_X, \quad (1)$$

where E_{SSS} correspond to the total energies of the solid-state $Cd_{0.75}X_{0.25}Te$ ($X= Cu, Ag$ and Au) solutions (SSS denoted as a solid-state solution), E_{CdTe} is the total energies of the 'parent' $CdTe$ compound and E_X and E_{Cd} are total energies of free X ($X= Cu, Ag$ and Au) and Cd atoms, respectively. The optimized free Cd and X ($X= Cu, Ag$ and Au) atoms energies were calculated in the same unit cell as all samples. Positive formation energy denotes the replacement process is endothermic, while negative formation energy denotes the replacement process is exothermic [39]. Formation energy was calculated for all solid-state $Cd_{0.75}X_{0.25}Te$ ($X= Cu, Ag$ and Au) solutions are presented in Table 3. As seen from Table 3, such position of replacements (see Table 2) produces an endothermic process for all studied samples. All studies samples obtained large values of formation energy. Also, high formation energy (1.1–15.0 eV) was reported for cubic SiC samples with different point defects [40]. Defective formation of atomic vacancy in solid-state $Cd_{0.75}X_{0.25}Te$ ($X= Cu, Ag$ and Au) solutions are not studied in this work.

Table 3.
Formation energy of $Cd_{0.75}Me_{0.25}Te$ ($Me= Cu, Ag$ and Au) crystals

Sample	$E_{tot}^{SSS}/E_{tot}^{CdTe}$	E_f , eV
$Cd_{0.75}Cu_{0.25}Te$	0.997	11.05
$Cd_{0.75}Ag_{0.25}Te$	1.491	11.86
$Cd_{0.75}Au_{0.25}Te$	0.949	11.22

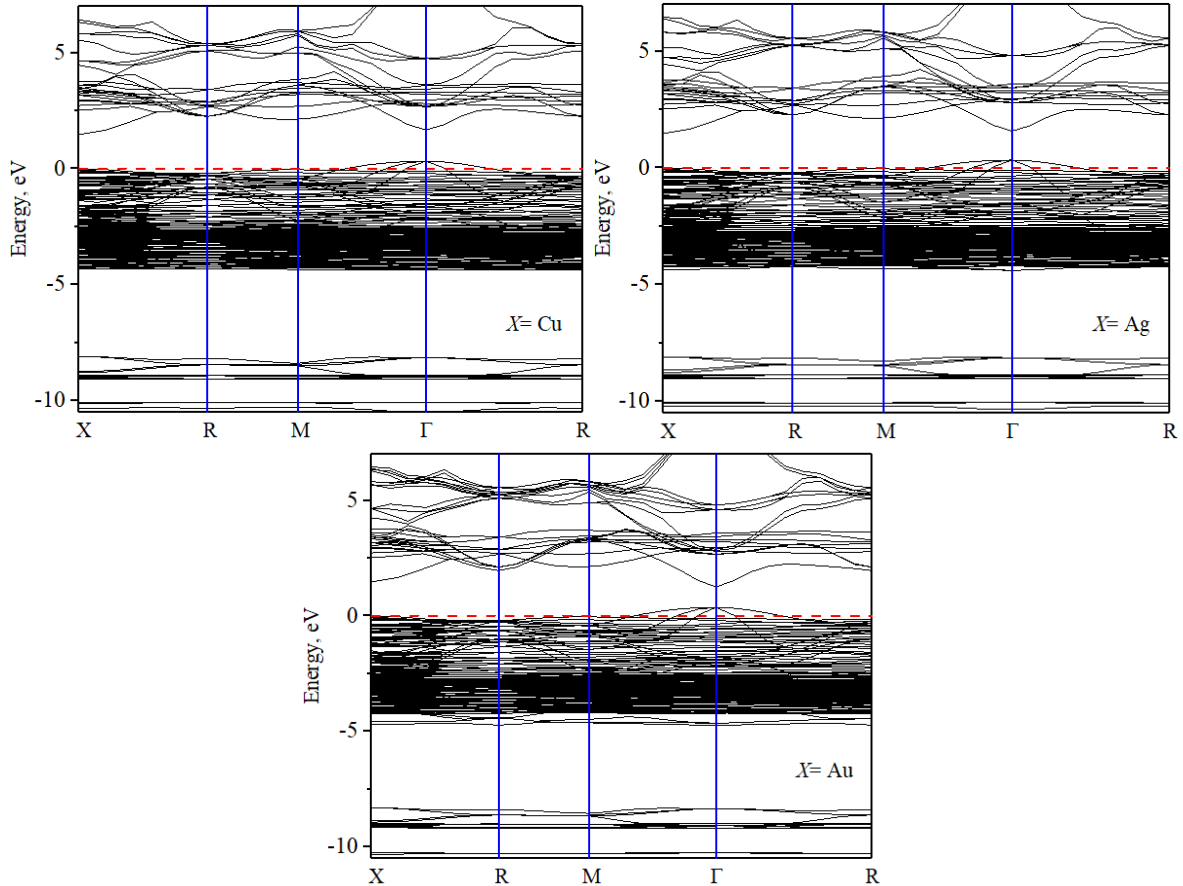


Fig. 5. Electron band energy structure of solid-state $Cd_{0.75}X_{0.25}Te$ ($X= Cu, Ag$ and Au) solutions (see information on legend). The red line corresponded to the position of the Fermi level.

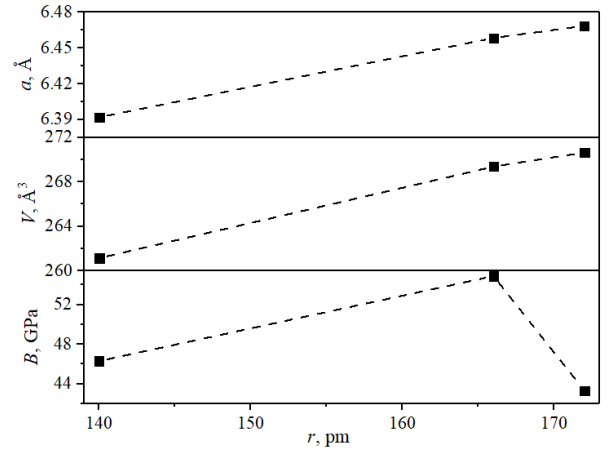


Fig. 4. Crystal cell parameters and bulk modules of solid-state $Cd_{0.75}X_{0.25}Te$ ($X= Cu, Ag$ and Au) solutions as function atom radius of substitutions element.

2.3 Electron band energy structure of solid-state $Cd_{0.75}X_{0.25}Te$ ($X= Cu, Ag$ and Au) solutions

In Fig. 5, the full energy band diagrams of the solid-state $Cd_{0.75}X_{0.25}Te$ ($X= Cu, Ag$ and Au) solutions are shown along the highly symmetric lines of the BZ. The energy in this case is counted from the Fermi level. Analysis of the results of theoretical calculations of the energy band spectrum shows that the smallest optical band gap is localized in the center of the BZ (the point Γ). This means that the crystal is characterized by a direct energy optical band gap.

Position of the higher energy level of the valence band (E_v^{top}), the lower energy level of the conduction band (E_c^{bot}), and their difference (corresponded to optical band gap; $E_c^{\text{bot}} - E_v^{\text{top}}$) at Γ -point of k -space as a function of the atomic number (Z) of X ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) for the solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions are presented on figure 6. As we can see from Fig. 6, the Fermi level is shifted to the valence band on 0.32–0.37 eV. Assumed to be this solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions are a degenerate semiconductor. But, this result must be approved by other experimental studies. Also, obtained decrease tendency of optical band gap with increasing atomic number. Such behaviour Fermi level was observed in the defection sample CdTe and with substitution of Te on Cl [29].

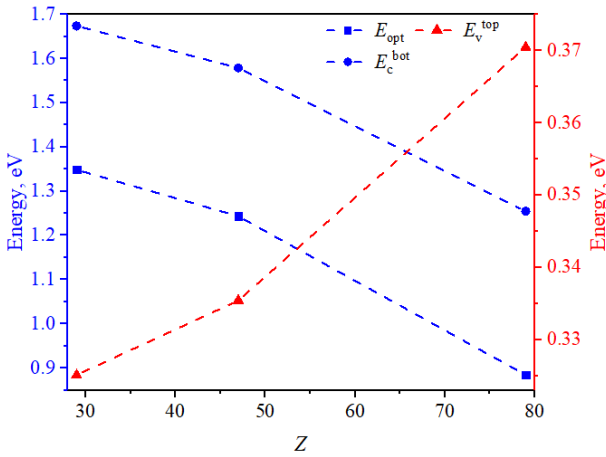


Fig. 6. Position of the higher energy level of the valence band (E_v^{top}), the lower energy level of the conduction band (E_c^{bot}), and their difference (corresponded to optical band gap; $E_c^{\text{bot}} - E_v^{\text{top}}$) for the solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions as a function of the atomic number, obtained from *ab initio* calculations.

2.4 Dispersion of the electron band energy structure of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions

In addition, one can see a clear anisotropy difference $E(k)$ between the valence and conduction bands (see Fig. 5). The valence complex top is flatter, which is explained by the fact that holes are less mobile than electrons. This behaviour is caused by the inverse relationship between the effective mass (m^*) of the electron (m_e^*)/hole (m_h^*) and the spread $E(k)$ of energy levels [41]:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4 \cdot \pi^2}{h^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}, \quad (2)$$

where h is the Planck constant, and $E(k)$ is the dependence of the band energy E on the electron wave vector k . As result, we can see that the maximum dispersion of valence and conduction bands was observed for $\Gamma \rightarrow \text{R}$ and $\Gamma \rightarrow \text{M}$ direction.

Information on the quantitative value of m^* for a material is important because this value determines the dynamics of electron conductivity in it and therefore is significant for the corresponding practical applications. The effective masses of electrons and holes in solid-state

$\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions have been calculated by utilizing the Effective Mass Calculator [42]. The calculated effective masses are presented in Table 4 and figure 7. The resultant absolute value of the $|m^*|$ for the conduction band is lower than that for the valence band. Also, we can see that the value of electron (m_e^*) effective mass increases with the atom radius of X element.

Table 4. Effective mass of the electron (m_e^*) and hole (m_h^*) of $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) crystals

Sample	Effective mass	
	m_c/m_0	m_v/m_0
$\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$	0.82	-2.29
$\text{Cd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Te}$	0.99	-2.44
$\text{Cd}_{0.75}\text{Au}_{0.25}\text{Te}$	0.95	-2.24

In Ref. [43] was reported that the absolute value ($|m^*|$) of electron (m_e^*) and hole (m_h^*) effective mass is $0.096m_0$ and $0.35m_0$. In this study, we obtained the absolute value of the effective mass of the electron and hole value near $(0.82\text{--}0.92)m_0$ and $(2.24\text{--}2.44)m_0$, respectively. This value is much higher than for CdTe . Also, this behaviour will influence the electrical conductivity of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions. According to the semiconductor theory [41] the specific conductivity σ of a material is dependent on the charged particle's mobility (μ),

$$\sigma = nq\mu, \quad (3)$$

where q is the particle's charge and n is the charged particle's concentration. The electron mobility μ is associated with an impurity of the i -type may be presented by the following relation [44, 45]:

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m^*}, \quad (4)$$

where τ_i is the relaxation time, which is inversely proportional to the ionized impurity concentration n_i

$$\tau_i \propto n_i^{-1} T^{3/2}. \quad (5)$$

Here T is the thermodynamic temperature. At this time, the electron mobility μ satisfies the following relation:

$$\mu_i \propto \frac{qT^{3/2}}{m^*n_i}. \quad (6)$$

Analysis of Eq. (6) and (3) shows that the electron mobility and conductivity are higher than hole mobility and conductivity ($|m_h^*|/|m_e^*| > 1$) for all studies compound, increases with increasing temperature ($\mu_i \sim T^{3/2}$) and decreases with increasing carrier concentration ($\mu_i \sim n_i^{-1}$).

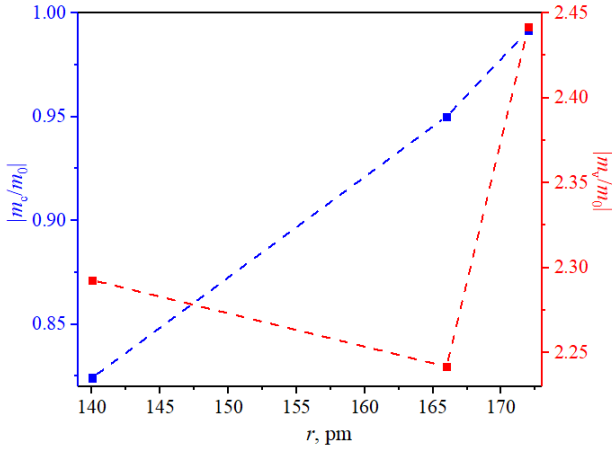


Fig. 7. Effective mass of the electron (m_e^*) and hole (m_h^*) of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions as function atom radius of substitutions element.

2.5 Density of states of the solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions

Also, the electron density of states of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions for obtaining the ‘nature’ of the band structure are studied. The analysis of the partial contributions of individual levels to the function of the total density of states (Fig. 8) and the partial contributions of individual bands to the electronic density allows us to find the genesis of the valence and conduction bands for solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions.

The lowest band near -10 eV is formed by the s states of Te. The following bands dispersed at the energy marker near -9 eV are formed because of the contributions of the d states of Cd. Electron bands near 4 eV are formed by the s -state of Cd and X element, and the p -state of Te. The peak of the valence complex is practically formed by the p states of Te, with ‘contamination’ of the p states of Cd and X elements. But the conduction band bottom is mainly

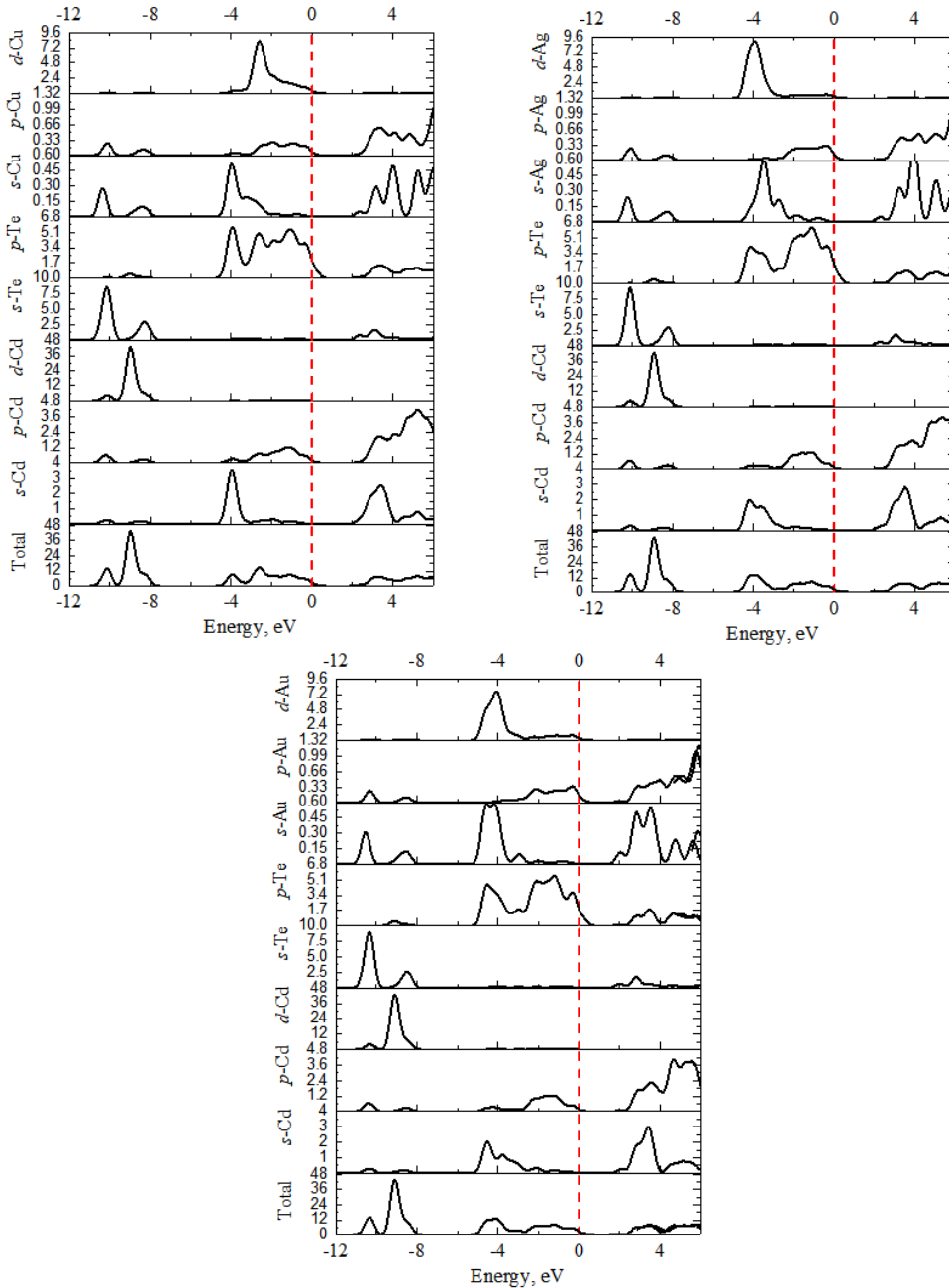


Fig. 8. Partial and total electron density of states of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions.

formed by the s - and p - states of the Cd and X elements.

2.6 Refractive index of the solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions

Finally, in this work are present spectral behaviours of the refractive index. To study the optical properties of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions is use a complex dielectric function $\varepsilon(\hbar\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Its imaginary part can be calculated as

$$\varepsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{V\varepsilon_0} \sum_{K,v,c} |\langle \psi_K^c | \hat{u} \cdot r | \psi_K^v \rangle|^2 \delta(E_K^c - E_K^v - \hbar\omega), \quad (7)$$

while the real part can be obtained from the Kramers–Kronig relation

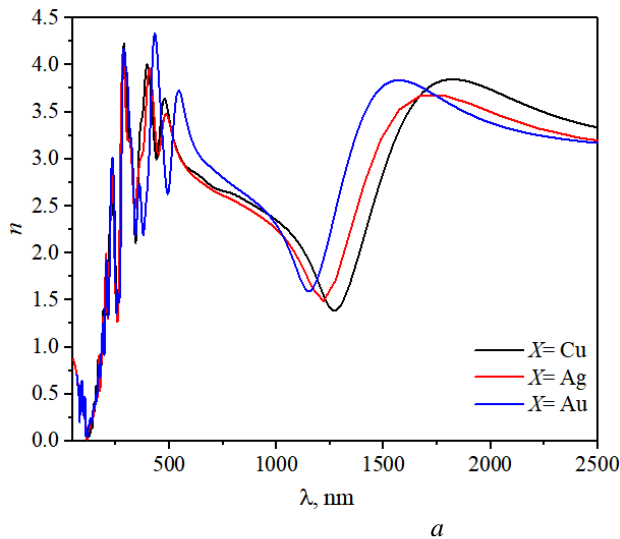
$$\varepsilon_1 - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{t\varepsilon_2(t)dt}{t^2 - (\hbar\omega)^2}, \quad (8)$$

Using the data obtained for the real and imaginary parts of the dielectric function, one can calculate the spectral dependences of the refractive index n :

$$n = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1}{2}}. \quad (9)$$

Fig. 9(a) shows the spectral dependences of the refractive index for solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions. Need to be noted that a refractive index below 300 nm are showing practically the same spectral behaviour for all samples. In visible spectral region are obtained three local maximums (see Fig. 9(b)). Also, the maximum value of the refractive index (200–2500 nm) for solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ solutions was obtained for $X = \text{Cu}$ and Ag near 280 nm, but for $X = \text{Au}$ near 435 nm.

Analysis of the near infrared spectra (IR) region are showing one broad maximum between 1500 and 1800 nm (see Fig. 9(a)). The maximum value of the refractive index in this region is shifting to a higher wavelength region with decreasing atomic number ($\text{Au} \rightarrow \text{Cu}$). The maximum value is obtained for solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{Au}_{0.25}\text{Te}$ solutions and the minimum for $\text{Cd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Te}$ in this IR region.



Conclusion

The lattice parameters (a , V) linearly increase with increasing atom radius of substitutions element. The bulk module shows a maximum value for the sample with substitutions atoms Cd on the Ag. Solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$ solution shows a much close value to ‘pure’ CdTe.

First-principle theoretical studies of the electron energy spectrum for the solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions have been carried out using the reliable techniques of density functional theory and known approximations. It has been established that the smallest optical band gap is localized at the center of the BZ and should reveal direct optical transitions. The Fermi level is shifted to the valence band on 0.32–0.37 eV for all studies samples. Formation energy was calculated for solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions and changed in the range between 11.05 and 11.86 eV. The absolute value of the effective mass of the electron (0.82–0.99 m_0) and hole (2.24–2.44 m_0) was calculated based on the results of the electronic structure. The electron mobility and conductivity are higher than hole mobility and conductivity ($|m_h^*|/|m_e^*| > 1$) for all studied compounds. The biggest value of the electron mobility and conductivity corresponded to $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$. Based on the electron density of states was obtained that the peak of the valence complex formed by the p states of Te, with ‘contamination’ of the p states of Cd and X elements. The conduction bottom band is mainly formed by the s - and p - states of the Cd and X elements.

To study the optical properties was use a complex dielectric function $\varepsilon(\hbar\omega)$. Using Kramers–Kronig relation was calculation refractive index. The maximum value of the refractive index for solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ solutions was obtained for $X = \text{Au}$ near 435 nm.

Acknowledgments

This work was supported by the Project of Young Scientists 0121U108649 of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

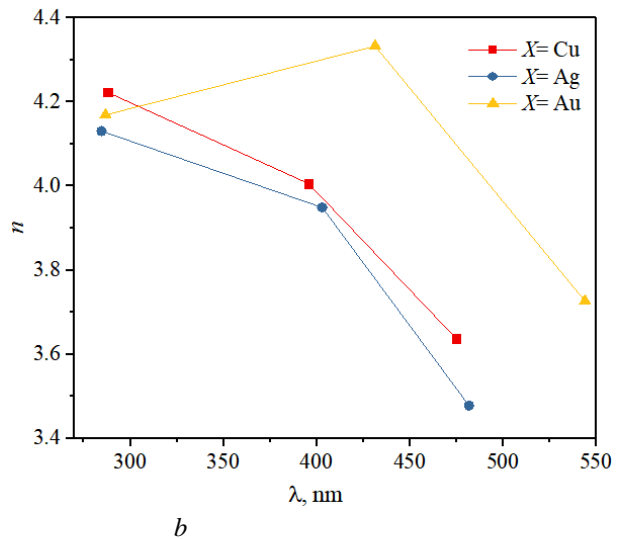


Fig. 9. Spectral behaviour of the refractive index (a) of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu, Ag and Au}$) solutions (see information in legend). The three maximum values of the refractive index for the visible spectral region (b).

Kashuba A.I. – Ph.D, Doctoral Student at the Department of General Physics;

- [1] A. Kashuba, I. Semkiv, O. Kushnir, *Basic physical properties of thin films of cadmium chalcogenides*, LAP Lambert Academic Publishing, Riga, Latvia 2021.
- [2] R. Petrus, H. Ilchuk, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovskaya, *Optical properties of CdTe thin films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering*, *Functional Materials*, 27(2), 342 (2020); <https://doi.org/10.15407/fm27.02.342>.
- [3] Z.R. Zapukhlyak, L.I. Nykyruy, V.M. Rubish, G. Wisz, V.V. Prokopiv, M.O. Galushchak, I.M. Lishchynskyy, L.O. Katanova, R.S. Yavorskyi, *SCAPS simulation of ZnO/CdS/CdTe/CuO heterostructure for photovoltaic application*, *Physics and Chemistry of Solid State*, 21(4), 660 (2020); <https://doi.org/10.15330/PCSS.21.4.660-668>.
- [4] H. Ilchuk, R. Petrus, I. Semkiv, A. Kashuba, *Directional Synthesis of CdX (X = S, Se, and Te) Thin Films for Solar Cell Application*, *Springer Proceedings in Physics*, 247, 117 (2020). https://doi.org/10.1007/978-3-030-52268-1_9.
- [5] T. Saga, *Advances in Crystalline Silicon Solar Cell Technology for Industrial Mass Production*, *NPG Asia Materials*, 2, 96 (2010); <http://dx.doi.org/10.1038/asiamat.2010.82>.
- [6] Z. Bai, J. Yang, D. Wang, *Thin film CdTe solar cells with an absorber layer thickness in micro- and sub-micrometer scale*, *Appl. Phys. Lett.* 99, 143502 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3644160>.
- [7] Y. Deng, J. Yang, R. Yang, K. Shen, D. Wang, D. Wang, *Cu-doped CdS and its application in CdTe thin film solar cell*, *AIP ADVANCES*, 6, 015203 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4939817>.
- [8] J.L. Freeouf, J.M. Woodall, *Schottky barriers: An effective work function model*, *Appl. Phys. Lett.*, 39, 727 (1981); <https://doi.org/10.1063/1.92863>.
- [9] S.H. Demtsu, J.R. Sites, *Effect of back-contact barrier on thin-film CdTe solar cells*, *Thin Solid Films*, 510, 320 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.01.004>.
- [10] A. Bosio, R. Ciprian, A. Lamperti, I. Rago, B. Ressel, G. Rosa, M. Stupar, E. Weschke, *Interface phenomena between CdTe and ZnTe:Cu back contact*, *Solar Energy*, 176, 186 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.10.035>.
- [11] K.A. Aris, K.S. Rahman, A.M. Ali, B. Bais, I.B. Yahya, Md. Akhtaruzzaman, H. Misran, S.F. Abdullah, M.A. Alghoul, N.Amin, *A comparative study on thermally and laser annealed copper and silver doped CdTe thin film solar cells*, *Solar Energy*, 173, 1 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.009>.
- [12] T.D. Dzhafarov, S.S. Yesilkaya, N.Y. Canli, M. Caliskan, *Diffusion and influence of Cu on properties of CdTe thin films and CdTe/CdS cells*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 85, 371 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.05.007>.
- [13] T.A. Gessert, A.R. Mason, P. Sheldon, A.B. Swartzlander, D. Niles, T.J. Coutts, *Development of Cu-doped ZnTe as a back-contact interface layer for thin-film CdS/CdTe solar cells*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14(3), 806 (1996); <http://dx.doi.org/10.1116/1.580394>.
- [14] D. Grecu, A.D. Compaan, D. Young, U. Jayamaha, D.H. Rose, *Photoluminescence of Cu-doped CdTe and related stability issues in CdS/CdTe solar cells*, *Journal of Applied Physics*, 88, 2490 (2000); <http://dx.doi.org/10.1063/1.1287414>.
- [15] J. Perrenoud, L. Kranz, C. Gretener, F. Pianezzi, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A.N. Tiwari, *A comprehensive picture of Cu doping in CdTe solar cells*, *Journal of Applied Physics*, 114, 174505 (2013); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4828484>.
- [16] G.H. Tariq, M. Anis-ur-Rehman, *Annealing effects on physical properties of doped CdTe thin films for photovoltaic applications*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 665 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.09.012>.
- [17] H.H. Woodbury, M. Aven, *Some Diffusion and Solubility Measurements of Cu in CdTe*, *Journal of Applied Physics*, 39, 5485 (1968); <http://dx.doi.org/10.1063/1.1655999>.
- [18] J.P. Chamonal, E. Molva, J.L. Pautrat, *Identification of Cu and Ag acceptors in CdTe*, *Solid State Communications*, 43(11), 801 (1982); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)90843-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90843-2).
- [19] V. Dzhagan, O. Kapush, O. Isaieva, S. Budzulyak, O. Magda, P.P. Kogutyuk, L. Trishchuk, V. Yefanov, M. Valakh, V. Yukhymchuk, *Tuning the photoluminescence of CdTe quantum dots by controllable coupling to plasmonic Au nanoparticles*, *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(4), 720 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.720-727>.
- [20] V. Lesnyak, A. Wolf, A. Dubavik, L. Borchardt, S.V. Voitekhovich, N. Gaponik, S. Kaskel, A. Eychmuller, *3D Assembly of Semiconductor and Metal Nanocrystals: Hybrid CdTe/Au Structures with Controlled Content*, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 13413 (2011); <http://dx.doi.org/10.1021/ja202068s>.
- [21] I. Bouziani, Y. Benhouria, I. Essaoudi, A. Ainane, R. Ahuja, *Magneto-electronic properties of Vanadium impurities co-doped (Cd, Cr)Te compound for spintronic devices: First principles calculations and Monte Carlo simulation*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 466, 420 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.033>.

- [22] N.A. Noor, S. Ali, A. Shaukat, *First principles study of half-metallic ferromagnetism in Cr-doped CdTe*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 72, 836 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2011.04.008>.
- [23] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, Y.L. Li, *Half-metallic ferromagnetic semiconductors of V- and Cr-doped CdTe studied from first-principles pseudopotential calculations*, Physica B, 366, 62 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.05.024>.
- [24] M.A. Flores, E. Menéndez-Proupin, W. Orellana, J.L. Peña, *Sn-doped CdTe as promising intermediate-band photovoltaic material*, J. Phys. D: Appl. Phys., 50, 035501 (2017); <https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/3/035501>.
- [25] F. Goumrhar, L. Bahmad, O. Mounkachi, A. Benyoussef, *Calculated magnetic properties of co-doped CdTe (V,P): First-principles calculation*, Computational Condensed Matter., 13, 87 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2017.09.009>.
- [26] Jie Ma, Su-Huai Wei, T.A. Gessert, K.K. Chin, *Carrier density and compensation in semiconductors with multiple dopants and multiple transition energy levels: Case of Cu impurities in CdTe*, Physical Review B, 83, 245207 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245207>.
- [27] M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Q. Mahmood, *Study of half-metallic ferromagnetism in V-doped CdTe alloys by using first-principles calculations*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 343, 177 (2013); <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.045>.
- [28] J.-H. Yang, W.-J. Yin, J.-S. Park, J. Burst, W.K. Metzger, T. Gessert, T. Barnes, S.-H. Wei, *Enhanced p-type dopability of P and As in CdTe using non-equilibrium thermal processing*, Journal of Applied Physics, 118, 025102 (2015); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4926748>.
- [29] H. Zhu, M. Gu, L. Huang, J. Wang, X. Wu, *Structural and electronic properties of CdTe:Cl from first-principles*, Materials Chemistry and Physics, 143, 637–641 (2014); <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.09.046>.
- [30] R.Yu. Petrus, H.A. Ilchuk, V.M. Sklyarchuk, A.I. Kashuba, I.V. Semkiv, E.O. Zmiiovska, *Transformation of Band Energy Structure of Solid Solutions CdMnTe*, J. Nano- Electron. Phys., 10(6), 06042-1 (2018); [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(6\).06042](https://doi.org/10.21272/jnep.10(6).06042).
- [31] H. Ilchuk, E. Zmiiovska, R. Petrus, I. Semkiv, I. Lopatynskiy, A. Kashuba, *Optical Properties of CdMnTe Film: Experimental and Theoretical Aspects*, Journal of Nano- and Electronic Physics, 12(1), 01027-1 (2020); [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(1\).01027](https://doi.org/10.21272/jnep.12(1).01027).
- [32] Q. Mahmood, M. Hassan, *Systematic first principle study of physical properties of Cd_{0.75}Ti_{0.25}Z (Z = S, Se, Te) magnetic semiconductors using mBJ functional*, Journal of Alloys and Compounds, 704, 659 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.097>.
- [33] M.H. Tedjini, A. Oukebdane, M.N. Belkaid, N. Aouail, *The effect of zinc concentration upon electronic structure, optical and dielectric properties of Cd_{1-x}Zn_xTe alloy: TB-mBJ investigation*, Computational Condensed Matter., 27, e00561 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00561>.
- [34] J.L. Roehl, S.V. Khare, *Diffusion of Cd vacancy and interstitials of Cd, Cu, Ag, Au and Mo in CdTe: A first principles investigation*, Solar Energy, 101, 245 (2014); <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2013.12.017>.
- [35] H.A. Ilchuk, L.I. Nykyruy, A.I. Kashuba, I.V. Semkiv, M.V. Solovyov, B.P. Naidych, V.M. Kordan, L.R. Deva, M.S. Karkulovska, R.Y. Petrus, *Electron, Phonon, Optical and Thermodynamic Properties of CdTe Crystal Calculated by DFT*, Physics and Chemistry of Solid State, 23(2), 261 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.261-269>.
- [36] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett., 78(7), 1396 (1997); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.
- [37] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Special Points for Brillouin-Zone Integrations*, Phys. Rev. B., 13(12), 5188 (1976); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [38] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. A., 140(4), 1133 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [39] M. Kovalenko, O. Bovgyra, V. Dzikovskiy, R. Bovhyra, *DFT study for adsorption of CO and H₂ on Pt-doped ZnO nanocluster*, SN Appl. Sci. 2, 790 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2591-9>.
- [40] C. Wang, J. Bernholc, R.F. Davis, *Formation energies, abundances, and the electronic structure of native defects in cubic SiC*, Phys. Rev. B, 38, 12752(R) (1988); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.12752>.
- [41] A. Kashuba, B. Andriyevskyy, I. Semkiv, L. Andriyevska, R. Petrus, E. Zmiiovska, D. Popovych, *Influence of Defective Formations on Photoconductivity of Layered Crystals with Cationic Substitution*, Journal of Nano- and Electronic Physics, 10(6), 06025 (2018); [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(6\).06025](https://doi.org/10.21272/jnep.10(6).06025).
- [42] A. Fonari, C. Sutton, Effective Mass Calculator (2012). <https://github.com/afonari/emc>.
- [43] M. Aven, J. Prener, Physics and Chemistry of II-VI Compounds, John Wiley and Sons, New York, 1967.
- [44] Z. Yinnü, Y. Jinliang, X. Chengyang, *First-principles study on electronic structure and conductivity of Sn-doped Ga_{1.375}In_{0.625}O₃*, Journal of Semiconductors, 36, 012003 (2015); <https://doi.org/10.1088/1674-4926/36/1/012003>.
- [45] J. Liu, Q.-Y. Jiang, S.-D. Zhang, H. Zhang, *Carrier mobility and relaxation time in BiCuSeO*, Physics Letters A, 383, 125990 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.125990>.

А.І. Кашуба

Вплив заміщення атомів металу на електронні та оптичні властивості твердих розчинів $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ та Au)

Кафедра загальної фізики, Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, andrii.i.kashuba@lpnu.ua

Тверді розчини $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au), кристалізовані в кубічній структурі, досліджуються в рамках теорії функціоналу густини. Розрахунки з перших принципів електронної зонної структури, густини станів і показника заломлення твердих розчинів $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) оцінені за допомогою узагальненого градієнтного наближення (GGA). Було використано функціонал Пердюю–Берка–Ернзерхофа (PBE). Енергія утворення розрахована за результатами загальної енергії досліджуваних зразків. На основі електронної зонної структури було розраховано ефективну масу електронів і дірок. Обговорено вплив заміщення атомів на електронну провідність і рухливість. Для дослідження оптичних властивостей використовували комплексну діелектричну функцію $\epsilon(\hbar\omega)$. Спектральна поведінка показника заломлення була розрахована на основі діелектричної функції.

Ключові слова: теорія функціонала густини, електронна енергетична структура, енергія формування, ефективна маса, щільність станів, показник заломлення.

Yu. Nykyruy¹, S. Mudry¹, Yu. Kulyk¹, V. Prunitsa¹, A. Borysiuk²

Magnetic properties and nanocrystallization behavior of Co-based amorphous alloy

¹ Metal Physics Department, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, yuliya.nykyruy@lnu.edu.ua

² Department of Applied Physics and Nanomaterial Science, Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

The magnetic properties of the amorphous $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ alloy have been studied by a vibrating sample magnetometer. The temperature dependence of saturation magnetization was measured and the Curie point and crystallization onset temperature were determined as 560 K and 760 K respectively. The coercive force was obtained as 200 A/m and saturation magnetization - 65 Am²/kg. The alloy was produced in the form of a ribbon thickness of 30 μm using the melt spinning method, and its internal amorphous structure was examined by the X-ray diffraction method. The crystallization behavior of the alloy was studied using series of isothermal annealing of the samples of the alloy at temperatures in the range of 723-1023 K for different exposures (up to 240 minutes) and nanocrystalline phases were detected by the X-ray diffraction analysis.

Keywords: Co-based amorphous alloy, DTA, thermo-magnetic curves, hysteresis, magnetic properties, X-ray diffraction, nanocrystallization.

Received 01 November 2022; Accepted 21 February 2023.

Introduction

Co-based amorphous alloys are attractive materials that are already used in various fields of industry. They are very soft magnetic, provide a sufficient high saturation magnetization and are zero-magnetostrictive for appropriate chosen concentration of alloy. Co-based amorphous ribbons are attractive alternative as detection layer in magnetoresistive systems [1]. Depending on the type of hysteresis loop these materials are used in current and power transformers, sensor elements, choke coils, magnetic screens/shielding, high-frequency power applications, etc [2, 3, 4]. Rapidly quenched Co-based alloys were proposed as suitable materials for magnetic cores working at high frequencies. Compositions with zero magnetostriction, magnetic properties and crystallization onset temperatures T_x in $(\text{Fe}_a\text{Co}_{1-a-b}\text{Ni}_b)_{100-y}(\text{Si}_{0.4}\text{B}_{0.6})_y$ system as function of Ni (Mo, Mn) and metalloid content were investigated in [5]. The main disadvantage of these amorphous metal alloys (AMA) was the fact that Curie point exceeds crystallization onset temperature that complicates an effective heat treatment

on hysteresis loop shape. In previous our research the amorphous alloys with similar chemical composition Co-(FeMoMn)-(SiB) were investigated and slightly different thermal stability and magnetic properties were revealed [6]. The Curie point of these alloys doesn't exceed crystallization onset temperature, allowing carrying out the optimization annealing. So, a slight variation in the percentage of elements significantly changes the thermal stability and Curie point of these alloys and Ni doping/absence effect on properties. In this paper, we present the results on studies of magnetic properties and crystallization behavior of $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ amorphous alloy in comparison with other composition of the system

I. Materials and methods

The amorphous alloy $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ was produced by rapid cooling from the melt using the melt-spinning technique in the form of the ribbon. The ribbon thickness is about 25 μm and width about 1.5 cm respectively.

Magnetic measurements were performed using a vibrating sample magnetometer. Re-magnetization curves of the studied samples were recorded in a magnetic field from -300 kA/m to $+300$ kA/m. Since the use of saturating magnetic fields is a prerequisite for performing quantitative magnetic phase analysis, the specific saturation magnetization (σ_s) and its temperature dependence were measured in the magnetic field of 800 kA/m. Heating was performed at the rate of 5 K/min within the temperature range of 293 - 950 K.

The as-obtained ribbons were investigated by the DTA-method using synchronous thermal analyzer Linseis STA PT 1600 under dynamic argon atmosphere (~ 6 liters per hour). Heating was performed at the rate of 10 K/min from 293 K up to 973 K.

To study the structural and phase transformations induced by heat treatment, a series of isothermal annealing of samples of the amorphous alloy $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ were carried out. Annealing was performed in an air atmosphere at temperatures $T=723^\circ\text{K}$, 773°K , and 823°K with different exposure times of up to 240 minutes. The diffraction curves of the annealed samples were measured on a DRON-3 automated X-ray diffractometer using Cu-K_α radiation, monochromatized by reflection from a pyrolytic graphite single crystal mounted on a diffracted beam, which makes it possible to completely to avoid the sample's fluorescent radiation. The back-scattered diffraction curves of the samples were recorded in the mode of continuous movement of the detector at a speed of 2 degrees per minutes with automatic registration of the intensity of scattered radiation.

II. Results and discussions

Re-magnetization curves of the magnetic moment for the $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ are presented in Fig.1a and show that in the region of weak magnetic fields the magnetization increases in proportion to the external strength magnetic field, and in a strong magnetic field (above 17 - 20 kA/m) the saturation is observed. The specific saturation magnetization was obtained as $\sigma_s=65\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. The saturation requires quite a strong magnetic field, while the residual magnetization is small.

The coercive force H_C was obtained as about 200 A/m, which corresponds to the average values of coercive force for soft magnetic materials [7], but it is quite larger than the values H_C for some Co-Si-B-based alloys obtained in [8, 9, 10, 11]. Worth noting, the coercive force is structurally sensitive and depends on elastic stresses, shape, and dimension of the ferromagnetic phases. The magnetization of the amorphous ribbon occurs by slightly shifting the boundaries of the domains and the reverse rotation of the vector of spontaneous magnetization.

The temperature dependence of specific saturation magnetization (thermomagnetic curves) $\sigma_s(T)$ for the as-quenched Co-based amorphous alloy (Fig.1b) is typical for amorphous ferromagnets. The saturation magnetization decreased with temperature increasing to Curie point ($T_C = 560$ K). The Curie point of the amorphous alloy was determined by constructing a model of temperature dependence of the spontaneous saturation magnetization of the alloy according to the Weiss-Heisenberg theory. The Curie temperature marks the ferromagnetic - paramagnetic transition, at which $\sigma_s \rightarrow 0$. The temperature interval of ferromagnetic phase existence for $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ is wary wide, about ~ 200 K. Further increase of temperature resulted in σ_s increasing caused by the crystallization of ferromagnetic phase with higher Curie temperature. Thus, the temperature of σ_s increasing indicates the onset of amorphous-crystalline transition and means the crystallization onset temperature of this alloy as $T_x=760\text{K}$, determining the temperature limit of the amorphous state stability. At temperatures above T_x , the thermomagnetic curve displays the crystallization processes of the alloys. In the temperature range 760 - 950 K the curve is characterized by two intervals of increasing that could be interpreted as the formation of two crystallization phases and the crystallization process of the alloy proceeds through a multi-stage model [12]. The crystallization onset temperature of the second phase is determined as about 826 K. Saturation magnetization σ_s , coercive force H_C , Curie temperature T_C , and crystallization onset temperature T_x of the $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ alloy are summarized in Table 1.

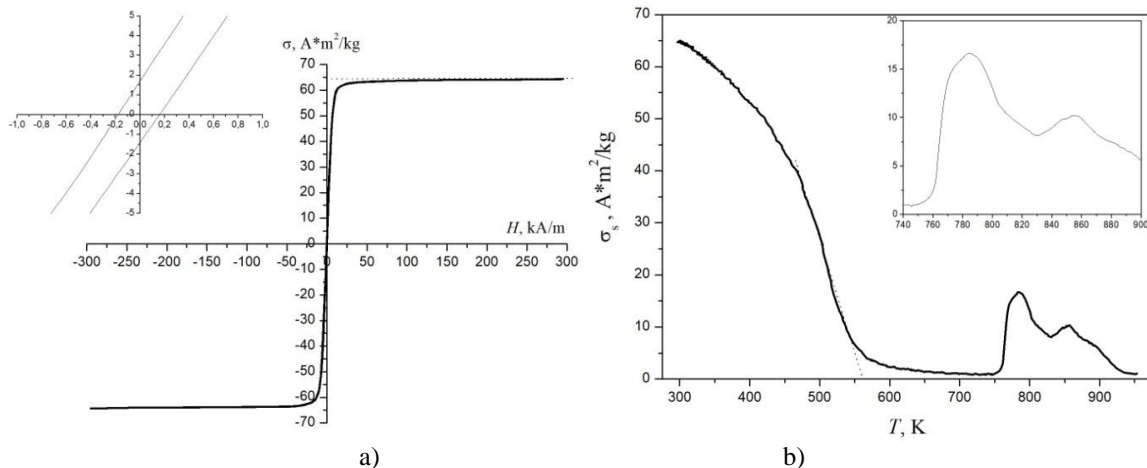


Fig. 1. The hysteresis (a) and thermo-magnetic (b) curves of the $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ alloy.

Table 1.

Results of magnetic measurements

Alloy composition	σ_s , Am ² /kg	H_c , A/m	T_C , K	T_x^{TM} , K
Co ₅₇ Ni ₁₀ Fe ₅ Si ₁₁ B ₁₇	65	200	560	760 826

The DTA curve for the as-quenched amorphous ribbon (Fig.2) is characterized by two endothermic peaks at a temperature above 780 K that correlates with thermomagnetic curve. The presence of two exothermic peaks has been interpreted as the formation of a second crystallization phase, and the crystallization process of the alloy proceeds through a two-stage model. The onset point of the first peaks specifies the crystallization onset temperature of the alloys indicating the start of the nanocrystallization process as well as the temperature limit of amorphous phase stability. For Co-Fe-Ni-Si-B

alloys, the temperature range of amorphous phase stability is in the range of about 750-850 K and depends on impurities and the production process [13, 14, 15].

The results of thermomagnetic measurements are consistent with the DTA results; however, the value of T_x obtained by the DTA method is higher than T_x obtained by thermomagnetic curve. This difference can be explained partially by different heating rates at DTA and thermomagnetic measurements, because increasing the heating rate contributes to the shift of maxima to higher temperatures [16, 17].

To study the structure and phase transformations in the process of heat treatment, a series of isothermal annealing samples of the amorphous alloy were carried out. Fig. 3 shows the scattering intensity curves of samples annealed at $T=723^\circ\text{K}$ in the time interval from 5 to 240 min. The initial sample is characterized by a completely amorphous structure, which is indicated by the presence of broad maxima without intensity peaks from the

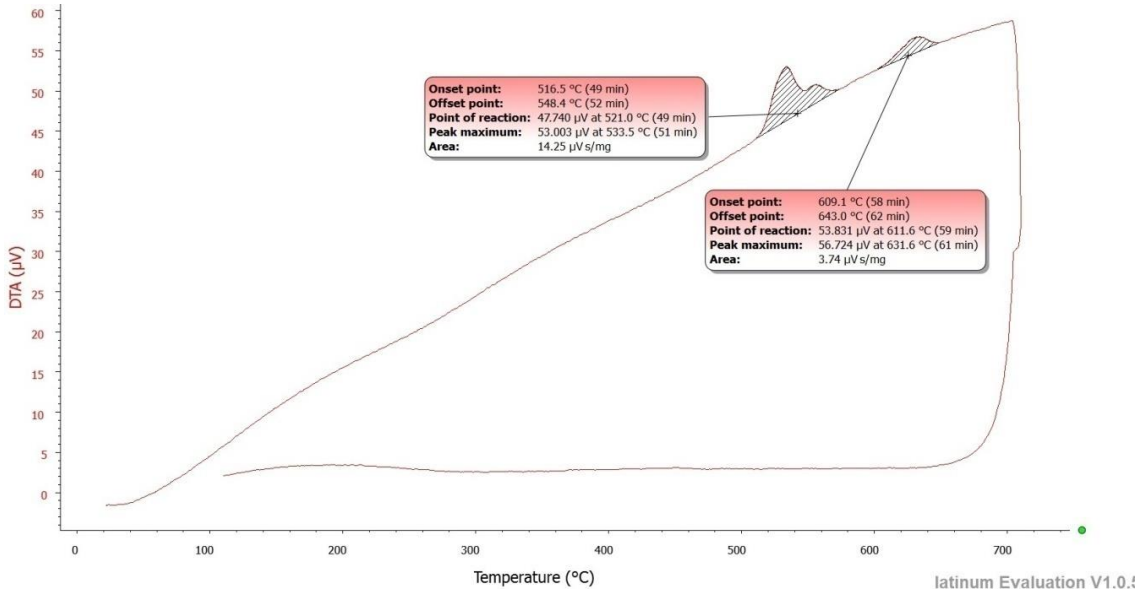


Fig. 2. The DTA curve of the Co₅₇Fe₅Ni₁₀Si₁₁B₁₇ alloy.

Table 2.

Results of DTA measurements

Alloy	Peak	Onset point, K	Offset point, K	Point of reaction, K	Peak maximum, K	Area µVs/mg
Co ₅₇ Fe ₅ Ni ₁₀ Si ₁₁ B ₁₇	1	789,65	821,55	794,15	806,65	14.25
	2	882,25	916,15	884,75	904,75	3.74

Table 3.

Characteristic temperature of phase transformations of the Co-(FeMoMnNi)-(SiB) alloys

Alloy No.	Chemical composition	T_{x1} K (by TM)	T_{x2} K (by TM)	T_{x1} K (by DTA)	T_{x2} K (by DTA)	T_C K	Ref.
1	Co ₅₇ Fe ₅ Ni ₁₀ Si ₁₁ B ₁₇	760	826	790	880	560	This article
2	Co ₇₀ Fe ₃ Mo _{1.5} Mn _{3.5} Si ₁₁ B ₁₁	749	-	789	-	649	[6]
3	Co ₇₃ Fe ₁ Mo ₁ Mn ₃ Si ₁₃ B ₉	704	798	729	824	683	[6]
4	Co _{73.2} Fe _{4.3} Mn _{0.5} Si _{5.3} B _{16.7}	718		710	813	731	[5]
5	Co ₇₃ (Fe,Ni,Mo,Mn) _{5,7} (Si _{0,2} B _{0,8}) _{21,3}	696		700	835	718	[5]
6	Co _{73,3} (Fe,Ni,Mo,Mn) _{5,7} (Si _{0,2} B _{0,8}) ₂₁	698		690	832	720	[5]
7	Co _{58,3} (Fe,Ni,Mn) _{21,6} (Si _{0,2} B _{0,8}) _{20,1}	638		670	801	690	[5]
8	Co _{55,7} (Fe,Ni,Mn) _{24,2} (Si _{0,2} B _{0,8}) _{20,1}	671		671	799	690	[5]

crystalline phase in the diffraction curve.

The position of the main maximum corresponds to the modulus of the wave vector $s_1 = 31.3 \text{ nm}^{-1}$. The average interatomic distance is calculated by the Ehrenfest formula: $R_1 = \frac{7.73}{s_1}$, and is about 0.247 nm which is close to the sum of the atomic radii of Co equal to 0.250 nm. The size of the regions of coherent scattering, estimated according to the formula $L = \frac{2\pi}{\Delta s_1}$, where Δs_1 – the main maximum's full width of half-peak (FWHP), does not exceed 1.5 nm. This value is close to the results obtained for similar alloy composition in [18, 19] where the size of the regions of coherent scattering was 1.3-1.7 nm

Increasing the duration of the isothermal annealing leads to certain structure and phase transformations, which are especially pronounced in the sample annealed for 240 min (Fig. 1a). Against the background of the main maximum of the amorphous phase, a number of features appeared at the positions of $s=29.1 \text{ nm}^{-1}$, 31.2 nm^{-1} , and 32.8 nm^{-1} , which correspond to the diffraction lines (100), (002), and (101) of the $\alpha(\text{Co})$ phase (hexagonal syngony, space group P63/mmc). The obtained result indicates the separation of the nanocrystalline phase of a solid solution based on $\alpha(\text{Co})$ from the amorphous phase. For a more detailed analysis of structure and phase transformations, the difference curves of the scattering intensity were calculated by the formula: $I_d(s) = I(s) - I_0(s)$, where $I_0(s)$ - scattering intensity of the original amorphous alloy (Fig 1b).

As can be seen from Fig. 1b, some structure

changes have begun to appear already during annealing within 15 minutes. Worth noting, the scattering intensity has increased in the region of the main maximum in the samples annealed for 15-30 minutes. The obtained result can be explained by the formation of nanocluster structure units with short-range order characteristic of hexagonal modification of the $\alpha(\text{Co})$ in the amorphous phase. The size of the coherent scattering regions of $\alpha(\text{Co})$ nanoclusters, estimated by FWHP of the maximum of the difference curves, reached $L \approx 3.5 \text{ nm}$, which is significantly larger compared to the original amorphous phase ($L \approx 1.5 \text{ nm}$). Regarding the samples annealed for a longer period of time (60-240 min.), a number of features corresponding to the (100), (002), and (101) lines of $\alpha(\text{Co})$ have appeared on the difference curves. Thus, it can be assumed that an increasing of the duration of isothermal exposure causes the transformation of nanocluster structural units into $\alpha(\text{Co})$ nanocrystals, the average size of which reached about 10 nm when the exposure time increased to 240 min. The volume fraction of the nanocrystalline phase does not exceed 20% of the volume of the amorphous alloy. The formation of $\alpha(\text{Co})$ nanocrystals in the amorphous phase corresponds to the 1st peak on the DTA curve.

Let's consider changes in the structure-phase state of the $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ amorphous alloy when the exposure temperature increased. As can be seen from Fig. 4, annealing of the samples for 5 min. at $T=773^\circ\text{K}$ has not lead to a change in the phase state of the sample. However, it should be noted that the size of the coherent scattering

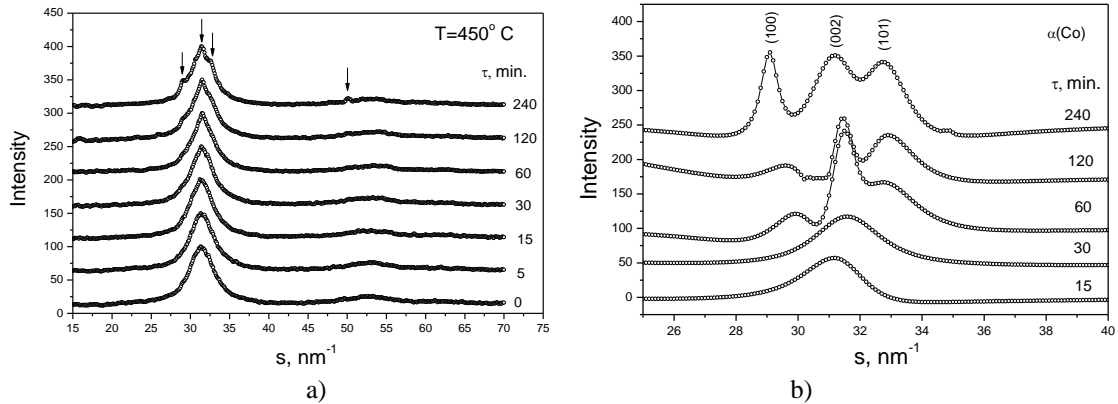


Fig. 3. Diffraction curves of amorphous $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ alloy annealed at $T=723^\circ\text{K}$ (a), difference curves of scattering intensity (b).

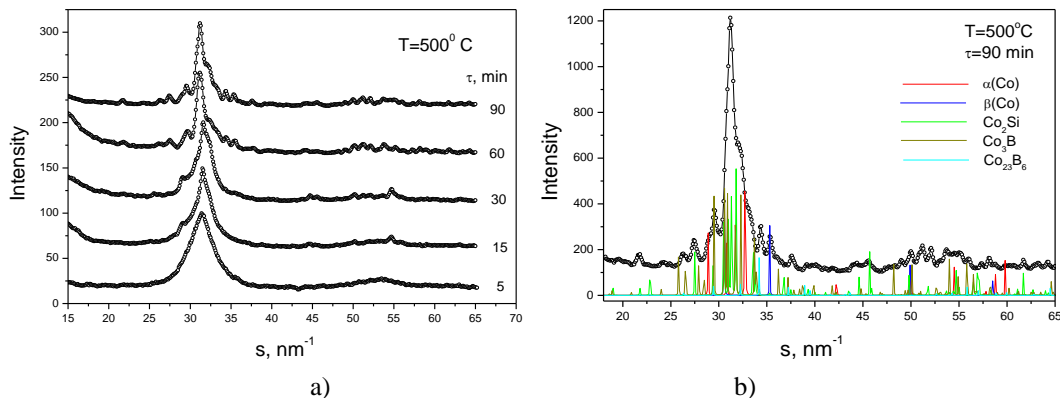


Fig. 4. Diffraction curves of amorphous $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ alloy annealed at $T=773^\circ\text{K}$ (a), and curve deconvolution for $T=773^\circ\text{K}$ for 90 minutes (b).

regions of the amorphous phase has increased to 2.0 nm, which can be explained by the formation of nanocluster structural units with a short-range order of the $\alpha(\text{Co})$ phase. Phase transformations in the sample started when the duration of annealing increased to 15 min. As can be seen from the diffraction patterns (Fig. 4a), in the time interval of 15-30 minutes the nanocrystals (of the hexagonal phase of an $\alpha(\text{Co})$ based solid solution) are separated from the amorphous phase. Increasing the time of isothermal exposure to 60-90 minutes leads to the complete disintegration of the amorphous phase.

The diffraction spectrum of the sample annealed at

$T=773^\circ\text{K}$ for 90 minutes, compared with the diffraction spectra of the phase components formed as a result of the decomposition of the amorphous phase, is shown in Fig. 4b. It can be represented as a superposition of the spectra of phases $\alpha(\text{Co})$ (hexagonal syngony, group P63/mmc), $\beta(\text{Co})$ (cubic syngony, group Fm3m), silicide Co_2Si (orthorhombic syngony, group Pnma), boride Co_3B (orthorhombic syngonia, group Pnma), and boride Co_{23}B_6 (cubic syngonia, group Fm3m).

The parameters of the crystal structure of the phases are given in the Table. 4. As can be seen from the DTA data, the 1st maximum has a bifurcated form and can be

Table 4.

Parameters of the structure-phase state of the annealed amorphous alloy $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$

Temperature, annealing time	Phase composition	Unit cell parameters, Å	Average crystallite size, nm
773°K, 30 min.	$\alpha(\text{Co})$	a=2.5184±0.0007 c=4.0706±0.0015	22.0
	Co_2Si	a=4.9146±0.0012 b=3.7402±0.0011 c=7.1344±0.0021	21.5
	Co_3B	a=5.2349±0.0012 b=6.7101±0.0018 c=4.4239±0.0009	24.5
773°K, 90 min.	$\alpha(\text{Co})$	a=2.5044±0.0007, c=4.0193±0.0013	14.5
	$\beta(\text{Co})$	a=3.5484±0.0008	75.0
	Co_2Si	a=4.8924±0.0010 b=3.7684±0.0009 c=7.1434±0.0016	25.5
	Co_3B	a=5.2015±0.0010 b=6.7211±0.001 c=4.4151±0.0008	19.0
	Co_{23}B_6	a=10.8216±0.0018	31.0
823°K, 5 min.	$\alpha(\text{Co})$	a=2.5172±0.0008, c=4.0746±0.0025	17.5
	Co_2Si	a=4.9212±0.0009 b=3.7705±0.0012 c=7.1066±0.0019	27.0
	Co_3B	a=5.2114±0.0013 b=6.7322±0.0016 c=4.4500±0.0009	26.0
823°K, 60 min.	$\alpha(\text{Co})$	a=2.5507±0.0003, c=4.0708±0.0005	125.0
	$\beta(\text{Co})$	a=3.5473±0.0005	60.0
	Co_2Si	a=4.8999±0.0006 b=3.7450±0.0005 c=7.1236±0.0010	25.0
	Co_3B	a=5.2071±0.0008 b=6.6564±0.0011 c=4.3863±0.0007	50.0
	Co_{23}B_6	a=10.7446±0.0011	22.0
1023°K, 60 min.	$\alpha(\text{Co})$	a=2.4977±0.0003, c=4.0868±0.0011	24.0
	$\beta(\text{Co})$	a=3.5273±0.0005	35.5
	Co_2Si	a=4.9271±0.0005 b=3.7596±0.0004 c=7.1468±0.0008	28.0
	Co_3B	a=5.2735±0.0006 b=6.6805±0.0008 c=4.3949±0.0006	34.0

considered as a superposition of two submaxima with different magnitudes of the thermal effect. If the 1st sub-maximum can be associated with the separation of $\alpha(\text{Co})$ solid solution crystals, then the 2nd sub-maximum probably corresponds to the complete decomposition of the amorphous phase.

Let's consider the sequence of structural and phase changes in samples of the amorphous alloy $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ when the isothermal exposure temperature increases to $T=823^\circ\text{K}$. As can be seen from the series of diffraction patterns (Fig. 5a), crystallization processes occurred already at the early stages of isothermal annealing. Analysis of the phase composition of samples annealed for 2-5 minutes revealed the presence of highly dispersed phases: a solid solution based on $\alpha(\text{Co})$, silicide Co_2Si , and borides Co_3B and Co_{23}B_6 . Complete disintegration of the amorphous phase was observed when the duration of annealing was increased to 15 min. Fig. 5b shows the diffraction pattern of the sample annealed at 823°K for 60 minutes in comparison with reference diffraction spectra of phase components. It should be noted that the sample contains the same phases that we observed in the sample annealed at 773°K for 90 minutes.

Of great interest is the nature of phase transformations of amorphous Co-based alloys in the high-temperature region. Fig. 6 shows the diffraction pattern of a sample of the $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ amorphous alloy annealed at

$T=1023^\circ\text{K}$ for 60 minutes. As can be seen, the diffraction pattern of the sample can be represented as a superposition of diffraction spectra of phases based on $\alpha(\text{Co})$, $\beta(\text{Co})$, Co_2Si , and Co_3B . It should be noted a significant increase in the proportion of cubic $\beta(\text{Co})$ modification, which is caused by the polymorphic transformation $\alpha(\text{Co})\rightarrow\beta(\text{Co})$ (2nd maximum on the DTA thermogram). In addition, there are no phase lines of the metastable boride Co_{23}B_6 in the diffraction pattern, which indicates its decay and transformation into a stable modification of Co_3B according to the scheme $\text{Co}_{23}\text{B}_6\rightarrow\text{Co}_3\text{B}+\beta(\text{Co})$.

It is known some amorphous-nanocrystalline alloys have physical properties that ~~that~~ are better than the properties of both amorphous and nanocrystalline materials. For example, their magnetic properties are better than the magnetic properties of amorphous ferromagnetic alloys and they have high strength, much higher than the strength of amorphous or crystalline states [20]. The grain size of the nanocrystalline structure of the alloy is determined by the crystallization mechanisms associated with the chemical composition and thermodynamic characteristics. An amorphous-nanocrystalline structure is often achieved by optimization annealing. The crystallization behaviours studies carried out in this work can be used to select optimization annealing modes, which is the aim of our further research.

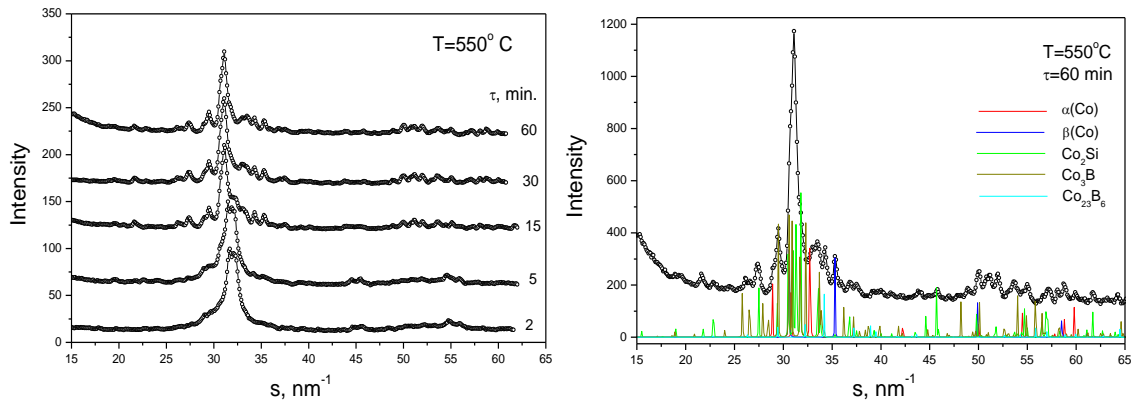


Fig. 5. Diffraction curves of amorphous $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ alloy annealed at $T=823^\circ\text{K}$ (a), and at $T=823^\circ\text{K}$ for 60 minutes (b).

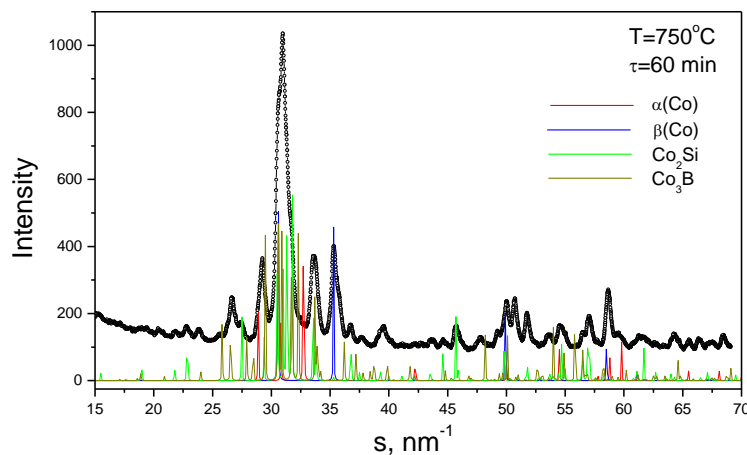


Fig. 6. Diffraction pattern of the sample annealed at $T=1023^\circ\text{K}$ for 60 minutes.

Conclusions

Magnetic properties and crystallization behavior of the $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ amorphous alloy produced by the melt-spinning technique were studied and parameters that can be useful for practical applications were observed. Our results show that the Curie point of the investigated material is much smaller than the crystallization onset temperature, allowing optimization annealing. The temperature of optimization annealing should not significantly exceed 723 K at the exposure time of 1-4 hours due to the formation of borides.

Funding

This research did not receive any specific grant

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Nykyruy Yu. – PhD, Associate Prof. of Metals physics department;
Mudry S. – Prof., D.Sc. Head of Metal physics department;
Kulyk Yu. – PhD, Senior engineer of Metal physics department;
Prunitsa V. – PhD student of Metal physics department
Borisyuk A. – Senior researcher of Department of Applied Physics and Nanomaterial Science.

- [1] A. Kaufler, Y. Luo, K. Samwer, G. Gieres, M. Vieth, J. Wecker, *Tunnel-magnetoresistance system with an amorphous detection layer*, Journ. Appl. Phys. 91, 1701 (2002); <https://doi.org/10.1063/1.1426236>.
- [2] R. Hasegawa, *Applications of amorphous magnetic alloys*, Mater. Sci. Eng., A 375–377,90 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.258>.
- [3] K. Ackland, A. Masood, S. Kulkarni, P. Stamenov, *Ultra-soft magnetic Co-Fe-B-SiNb amorphous alloys for high frequency power applications*, AIP Adv., 8, 56129(2018); <https://doi.org/10.1063/1.5007707>.
- [4] A.V. Nosenko, V.V. Kyrylchuk, M.P. Semen'ko, M. Nowicki, A. Marusenkov, T. M. Mika, et al., *Soft magnetic cobalt based amorphous alloys with low saturation induction*, J. Magn. Magn Mater. 515, 167328 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167328>.
- [5] V K Nosenko, V V Maslov, A P Kochkubey and V V Kirilchuk, *New soft magnetic amorphous cobalt based alloys with high hysteresis loop linearity*, J. Phys.: Conf. Ser. 98, 072006 (2008); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/98/7/072006>.
- [6] Y. Nykyruy, S. Mudry, Y. Kulyk, A. Borisyuk, *Magnetic properties and nanocrystallization process in Co-(Me)-Si-B amorphous ribbons*, Applied Nanoscience, (2022); <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02746-6>.
- [7] Konieczny, Jaroslaw & A, Borisjuk & M, Pashechko & Dobrzanski, Leszek, *Magnetic properties of Co-based amorphous ribbon under cyclic heating and cooling*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 42 (1-2), 42 (2010);
- [8] Anton V. Nosenko, Vasyl V. Kyrylchuk, Mykhailo P. Semen'ko, Michał Nowicki, Andriy Marusenkov, Taras M. Mika, Oleksandr M. Semyrka, Galyna M. Zelinska, Viktor K. Nosenko, *Soft magnetic cobalt based amorphous alloys with low saturation induction*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 515, 2020, 167328, ISSN 0304-8853; <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167328>.
- [9] V K Nosenko et al., *New soft magnetic amorphous cobalt based alloys with high hysteresis loop linearity*, J. Phys.: Conf. Ser., 98, 072006 (2008); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/98/7/072006>.
- [10] S. Lesz, R. Babilas, M. Nabiałek, M. Szota, M. Dośpiał, R. Nowosielski, *The characterization of structure, thermal stability and magnetic properties of Fe–Co–B–Si–Nb bulk amorphous and nanocrystalline alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 509, Supplement 1, S197 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.146>.
- [11] V. V. Girzhon, A. V. Smolyakov, N. I. Zakharenko, N. G. Babich, & M. P. Semen'ko, *Effect of pulsed laser heating on the magnetic properties of amorphous alloy 30KSR*, The Physics of Metals and Metallography, 111(6), 561 (2011); <https://doi.org/10.1134/s0031918x11050061>.
- [12] A.K. Panda, S. Kumari, I. Chattera, P. Svec, A. Mitra, *Effect of Fe addition on the crystallization behaviour and Curie temperature of CoCrSiB-based amorphous alloys*, Philos. Mag. 85 (17), 1835 (2005); <https://doi.org/10.1080/14786430500098934>.
- [13] N. I. Noskova, *Structure and Magnetic Properties of Iron- and Cobalt-Based Amorphous Alloys Versus Nanocrystallization Conditions*. Technical Physics, 50(10), 1311 (2005); <https://doi.org/10.1134/1.2103277>.
- [14] V. I. Lysov, T. L. Tsaregradskaya, A. M. Kurylyuk, O. V. Turkov, G. V. Saenko, *Controlled nanostructuring from an amorphous state in multicomponental alloys based on cobalt*, Journal of physical studies, 22(3), 3702 (2018); <https://doi.org/10.30970/jps.22.3701>.
- [15] N. Bayr, V.S. Kolat, T. Izgi, S. Atalay, H. Gencer and P. Sovak, *Crystallisation Kinetics of $\text{Co}_{75-x}\text{M}_x\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}$ and $x = 0, 5$) Amorphous Alloys*, Acta physica polonica a;); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.84>
- [16] M. G. Babych, M. I. Zakharenko, M. P. Semen'ko, Yu. A. Kunyts'ky, and D. S. Leonov, *Peculiarities of Cobalt Based Amorphous Alloys Crystallization*, Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, 6 (1), 237 (2008);
- [17] Bo Han Zhang, Jia Hao Liu, Hai Tao Zhou, *Comprehensive study of the crystallization behavior, thermal stability, and magnetic properties of $\text{Co}_{66.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{12}\text{Fe}_{4}\text{Ni}_2$ amorphous ribbon*, Journal of Non-Crystalline Solids, 573 (1), 121132 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.noncrsol.2021.121132>.

- [18] Stepan Mudry, and Yulia Nykyruy, *Laser induced structure transformation in Co₇₀Fe₃Mn_{3.5}Mo_{1.5}B₁₁Si₁₁ amorphous alloy*, Materials Science-Poland, 32 (1), 28 (2014); <https://doi.org/10.2478/s13536-013-0152-2>.
- [19] Yu Nykyruy, S. Mudry, I. Shtablavyi, A. Borisyuk, Ya Tsekhmister, I. Gnilitzkyi, *Formation of laser-induced periodic surface structures on amorphous Fe- and Co-based alloys and its impact on magnetic properties*, Materials Chemistry and Physics, 287, (2022); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126317>.
- [20] V. I. Lysov, T. L. Tsaregradskaya, A. M. Kurylyuk, O. V. Turkov, G. V. Saenko, *Controlled nanostructuring from an amorphous state in multicomponental alloys based on cobalt*, Journal of Physical Studies 22(3), (2018); <https://doi.org/10.30970/jps.22.3702>.

Ю.С. Никируй¹, С.І. Мудрий¹, Ю.О. Кулик¹, В.В. Пруніца¹, А.К. Борисюк²

Магнітні властивості та нанокристалізація аморфного сплаву на основі кобальту

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна

² Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

Магнітні властивості аморфного сплаву Co₅₇Fe₅Ni₁₀Si₁₁B₁₇ досліджували за допомогою вібраційного магнітометра та було визначено температуру Кюрі (560 К) і температуру початку кристалізації сплаву (760 К). Коерцитивна сила аморфного сплаву - 200 А/м, та намагніченість насичення - 65 Ам²/кг. Аморфний сплав виготовлений у вигляді стрічки товщиною 30 мкм методом спінінгування з розплаву. Внутрішню структуру сплаву та нанокристалізаційну поведінку в мовах ізотермічних відпалів при температурах 723 - 1023 К при різних часах (до 120 хвилин) досліджували методом рентгенівської дифракції і рентгеноструктурного аналізу.

Ключові слова: аморфний сплав на основі кобальту, ДТА, термомагнітні криві, гістерезис, магнітні властивості, рентгенівська дифракція, нанокристалізація.

Ivan Mironyuk¹, Hanna Vasylyeva² Iryna Prokipchuk¹, Igor Mykytyn¹

Adsorption of Sr(II) cations onto titanium dioxide, doped with Boron atoms

¹Department of Chemistry, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, myrif555@gmail.com

²Department of Theoretical Physics, The Section of Nuclear Physics and Elementary particles, Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine, h.v.vasylyeva@hotmail.com

The adsorption of Sr(II) cations by Boron-doped TiO₂ was investigated. The adsorbent samples were obtained by liquid-phase sol-gel method using the aqua complex precursor [Ti(OH)₂]₆³⁺ 3Cl⁻ and modifying reagent hydrogen borate H₃BO₃. It was found, that single-phase rutile titanium dioxide or two-phase anatase-rutile oxide materials were formed under the different initial ratios of components.

Boron atoms are combined with Oxygen atoms into triangular structural cell BO₃ in the rutile sample 0.5B-TiO₂ and are localized in the surface layer of the nanoparticle material as a grouping =O₂BOH. The introduction of Boron atoms into the structure of the rutile adsorbent causes an increase in its adsorption capacity for the binding of Sr(II) cations in the aqueous electrolyte medium. The maximal adsorption values for Sr(II) cations by the rutile adsorbent in a neutral electrolyte environment reach 102.3 mg g⁻¹, while it is equal to 68.8 mg g⁻¹ for the unmodified anatase adsorbent a-TiO₂.

The number of acid adsorption centers ≡TiOH^{δ+} on the surface of the rutile adsorbent 0.5B-TiO₂ is ~ 50 units on a surface area of 10 nm², which is twice the number of centers on the surface of the anatase adsorbent a-TiO₂. The ionic strength of the acid centers of the ≡TiOH^{δ+} pK_{a1} and the base centers of the ≡TiOH^{δ-} pK_{a2} of the rutile sample is the largest in comparison with the centers of other investigated adsorbents and, accordingly, are equal to 0.6 and 12.3.

Anatase-rutile adsorbents 1.0B-TiO₂ and 1.5B-TiO₂ contain, respectively, 70% and 57% of the anatase phase. They are significantly inferior in adsorption ability toward cations of Sr(II) compared with the rutile adsorbent 0.5B-TiO₂. This is because Boron atoms are mainly localized in the anatase phase and with oxygen atoms form tetrahedral groups of BO₄⁻. Tetrahedral coordination of Boron atoms with respect to Oxygen atoms in the structure of anatase reduces the induction effect of Boron atoms on the redistribution of electron density in the B-O-Ti bridges and does not lead to the formation of additional acid adsorption centers on the surface of the anatase.

Keywords: Titanium dioxide, Boron, Adsorption, Strontium.

Received 30 August 2022; Accepted 24 January 2023.

Introduction

Adsorption technologies are widely used to solve environmental problems at present time. In particular, the synthetic adsorbents – activated carbon, zeolites, metal oxide-adsorbents Fe₃O₄, ZnO, TiO₂, titanium or zirconium phosphates, ion exchange resins, etc., are often used for the removal of heavy metal cations Pb (II), Cd (II), Ba (II), Hg (II), Sr (II) as well as some anions AsO₄³⁻, SeO₄²⁻, F⁻ from the aquatic environment [1-5]. The disadvantage of

known adsorbents is low adsorption capacity, instability to aggressive media, or complexity of synthesis. In this regard adsorbents based on TiO₂ have unique properties: resistance to acid medium, simplicity of synthesis, and high adsorption capacity toward heavy metal cations. The adsorption binding of metal cations by TiO₂-based adsorbents is carried out by hydroxylated Ti atoms of only a certain type on the surface of TiO₂.

The surface of the anatase modification of TiO₂ with an area of 10 nm² may contain 120-140 ≡TiOH – groups,

but only ~ 30 titanium groups are $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ acidic centers, which take part in the metal cations adsorption. Most titanium groups, 70-76 (%) percent of the whole amount, demonstrate a neutral nature and are not involved in adsorption.

The authors of publications [6-9] impregnated $\equiv\text{TiO}_2\text{CO}$, $\equiv\text{TiO}_2\text{POOH}$ or $\equiv\text{TiO}_2\text{AsOOH}$ grouping in the amount of 3 to 13 units per 10 nm^2 on the surface of the anatase TiO_2 to increase the number of acid adsorption centers in 2-2.8 times. Exactly the high electronegativity of atoms C (2.5), P (2.1), and As (2.0) in these groupings, compared to the electronegativity of Ti atoms (1.5), causes the formation of additional acidic centers of $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ capable of binding metal cations around these atoms.

According to our publication [10], sol-gel synthesis of nanoparticle TiO_2 using aqua complex precursor $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+}3\text{Cl}^-$ and modifying reagent of borate acid H_3BO_3 (which is also known as hydrogen borate or boric acid) leads to the formation of Boron-containing TiO_2 of different phase composition. In particular, the Boron-containing sample of 0.5B- TiO_2 is a rutile material with a particle shape in the form of villi. Samples with a higher content of Boron atoms 1.0B- TiO_2 and 1.5B- TiO_2 , in addition to rutile, contain 70% and 57% of the mass of anatase, respectively.

Since the electronegativity of atoms B is 2.0 and exceeds the electronegativity of Ti atoms, we can assume a high adsorption capacity of Boron-containing samples of TiO_2 toward metal cations.

In this work, we aim for the following tasks:

- find out the ionic strength of acid $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ and the base $\equiv\text{TiOH}^{\delta-}$ adsorption centers of the surface of modified TiO_2 samples;
- investigate the adsorption of Sr(II) cations by Boron-containing TiO_2 ;
- determine the average number of acid $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ and the main $\equiv\text{TiOH}^{\delta-}$ adsorption centers on a surface area of 10 nm^2 of base and modified samples.

I. Experimental techniques

1.1. Synthesis of titanium dioxide samples

Experimental samples of Boron-containing TiO_2 were obtained by the liquid-phase sol-gel method using as a precursor solution of titanium aqua complex $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+}3\text{Cl}^-$ and modifying agent – borate acid H_3BO_3 .

The synthesis of investigated samples was carried out at different ratios of components. The conditions for the synthesis of investigated samples and the mechanism of influence of the modifying agent on the course of structure-forming processes are described in detail in the publication [10].

1.2. Investigations of the characteristics of titanium dioxide samples

In this work, special emphasis was placed on the study of the surface characteristics of TiO_2 samples, which can affect the course of adsorption processes.

TEM and IR analyses were conducted; textural characteristics such as surface area and pore size

distribution were determined, as well as the pH of the point of zero charges (pH_{pzc}).

Images of bare a- TiO_2 and Boron-doped TiO_2 were obtained using the LSM 2100F transmission electron microscope (TEM). The accelerating voltage during the operation of the transmission electron microscope was 200 kV or more, which made it possible to record images on a nanometer scale. Light field rendering mode was also used.

The phase composition of the bare a- TiO_2 and modified samples 0.5B- TiO_2 , 1.0B- TiO_2 , 1.5B- TiO_2 , the parameters of the lattice and the dimensions of primary crystallites were investigated using the STOE STADIP diffractometer in the radiation of copper anode. The focus of the rays was carried out according to the Bragg-Brentano scheme. Rietveld's analysis of recorded diffractograms was performed using SHELXL-97 software [11, 12].

The study of the surface area of the samples and their pore size distribution was carried out with the help of isotherms of low-temperature N_2 adsorption-desorption. Quantachrome Autosorb (Nova 2200e) equipment was used for this purpose. Before measurement, the samples were calcined in a vacuum at 180°C for 24 hours. The surface area of the samples was calculated according to the theory of BET (Brunauer-Emmett-Teller). Pore size was estimated using density functional theory (DFT). It should be noted, that when calculating the surface area of adsorbents, the theories of BET and DFT give results that are well consistent with each other. However, since the calculation of surface area using the Brunauer-Emmett-Teller theory is generally accepted, we also used this particular theory.

IR spectroscopy was used, for qualitative and quantitative analysis of samples, with which it is possible to assess the structure of the complex, ions in compounds, phase composition, as well as the different coordination states of Boron atoms in the structure of anatase and rutile. The IR spectra of the samples were obtained on the Double-beam spectrophotometer SPECORD M80 device. To record the spectrum, the sample weight (4 mg) was mixed with KBr at a ratio of 1:100, and crushed in a vibration mill for 10 minutes. The resulting mixture formed a transparent plate size of $20 \times 5\text{ mm}^2$ by pressing.

The pH of the point of zero charges of the surface was determined to assess the surface ability of synthesized adsorbents to attach cations or anions. As a rule, pH_{pzc} is the value of a negative decimal logarithm of the activity of the potential-defining ion of the surface of a solid, that comes into contact with the electrolytic medium. Determination of the pH of the point of zero-charge of the surface a- TiO_2 and samples of TiO_2 doped by the Boron atoms was carried out by the method of drift of the hydrogen indicator of the medium.

1.3. Adsorption research and calculation of the number of adsorption centers of TiO_2 samples

Adsorption studies were carried out in batch conditions. To the 0.05 g of the adsorbent was added 5 ml of the studied aqueous solution of SrCl_2 . The ratio of liquid: solid phase (L:S) was, respectively, 100. Initially, the dependence of the adsorption of strontium ions on the duration of interaction, the so-called kinetics of

adsorption, was investigated. Thus, the duration of the interaction was determined, in which adsorption equilibrium was established in the reaction mixture. In addition, a possible mechanism for the course of adsorption processes was determined using the four most common kinetic models of adsorption.

Adsorption isotherms were measured at a certain time of equilibrium. For this purpose, the initial concentration of strontium ions in the solution was increased. The initial and residual (equilibrium) concentration of strontium ions was determined by direct complexometric titration with the indicator Eriochrom Black T.

In studies of anion adsorption, the equilibrium concentration of adsorbate was defined by Mohr's method, which uses the titration by the standard solution of silver nitrate with potassium chromate as an indicator. The value of adsorption was calculated according to the formula (1):

$$q_e = \frac{[(C_0 - C_e) \cdot V]}{m} \quad (1)$$

For the analytical description of the equilibrium adsorption of the cations Sr (II) by the TiO₂ samples, the Langmuir (2) and Freundlich (3) equations were used [13, 16]:

$$q_e = \frac{A_\infty K C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Where, q_e – the amount of adsorbate uptake at equilibrium, mg g^{-1} ; A_∞ – maximal adsorption value, which corresponds to filling the whole adsorption centers, mg g^{-1} ; K_L – Langmuir equation's constant, (L mg^{-1}) is the value inverse to the concentration of C_e , at which adsorption is $\frac{1}{2} A_\infty$; C_e – adsorbate equilibrium concentration, mg L^{-1} .

$$q_e = K_f C_e^n \quad (3)$$

Where, K_f – Freundlich constant, $(\frac{\text{mg/g}}{\text{L}})^n$; n – intensity parameter of adsorption.

The number of acid adsorption centers N , on the surface of the adsorbent area of 10 nm^2 , was calculated according to equation (4):

$$N = \frac{q_{\max} \cdot N_A}{S_{\text{BET}} \cdot 10^{17}} \quad (4)$$

Here q_{\max} – experimentally defined maximal adsorption of Sr (II) cations, (mole g^{-1}); S_{BET} – the specific surface area of the adsorbent, ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); N_A – Avogadro constant ($6.022 \cdot 10^{23}$).

Studies of the effect of the acidity of the solution on the adsorption values were performed by adding to the reaction mixture 5 ml of HNO₃ solution or ammonium buffer solution to achieve the required pH value. Accordingly, the L:S ratio increased to 200. The acidity of the solution was controlled using a pH meter with a chlorine-silver electrode.

II. Results and discussion

2.1. The phase composition of the investigated samples

The phase composition of the bare a-TiO₂ and modified samples 0.5B- TiO₂, 1.0B- TiO₂, and 1.5B- TiO₂ the lattice parameters and the dimensions of the primary crystallites of these phases are given in Table 1.

The bare a-TiO₂ contains a single phase – anatase (spatial group I₄₁(amd)). The presence of Boron atoms in the sample of 0.5B-TiO₂ leads to the formation of a single-phase material – rutile (spatial group P₄₂ (mmm) [17]. However, increasing the content of Boron atoms leads to the formation of two-phase samples 1.0B-TiO₂ and 1.5B-TiO₂. These Boron-containing samples consist of anatase and rutile modifications of TiO₂ in quantities of 30 wt., % and 70 wt., % (57 wt., % and 43 wt., %) masses, respectively.

The textural characteristics of the bare a-TiO₂ and Boron-containing samples calculated by the method of low-temperature adsorption-desorption of N₂ molecules (Fig.1) are given in Table 2. They show that according to the specific surface of S_{BET} and the volume of pores V_p , the rutile sample 0.5B-TiO₂ is inferior to the base anatase sample a-TiO₂ and anatase-rutile samples 1.0B-TiO₂ and 1.5B-TiO₂. Thus, S_{BET} and the volume of pores V_p anatase-rutile sample 1.0B-TiO₂ is more than twice as high as these characteristics for 0.5B-TiO₂ rutile. However, the comparison of the rutile sample 0.5B-TiO₂ with the Boron-containing samples of TiO₂ described in the literature [18-20] indicates that the surface area of the sample 0.5B-TiO₂ remains higher than that described for Boron-containing world-wide analogs.

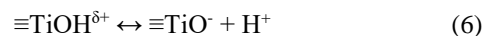
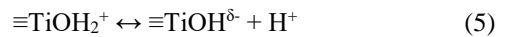
Sol-gel synthesis of investigated samples is special in the aspect of obtaining TiO₂ materials with very small mesopores with a radius of 1.0-3.0 nm and micropores with a radius up to 1.0 nm. (Fig. 1 (b)).

The micropores and mesopores in the samples are the gaps between the primordial particles and their associate or aggregates. The radii of the mesopore of the 0.5B-TiO₂ rutile sample are in the range of 1.0-2.0 nm values. They are smaller in size compared to the radii of other adsorbents. This is because the particles of this sample have the form of villi (Fig. 2 (a)).

Their diameter is 0.8-1.2 nm, and the length is 16-24 nm. The main features are that the villi are folded into "sheaves" in the associates, and this causes the formation of especially small mesoporous. The appearance of such particles is shown in Fig. 2.

2.2. Amphoteric properties of TiO₂

Titanium dioxide belongs to amphoteric oxides of metals, which have both acidic and basic properties. The amphoteric properties of titanium dioxide are manifested in the fact that its surface titanium groups change their chemical state, depending on the pH of the medium:



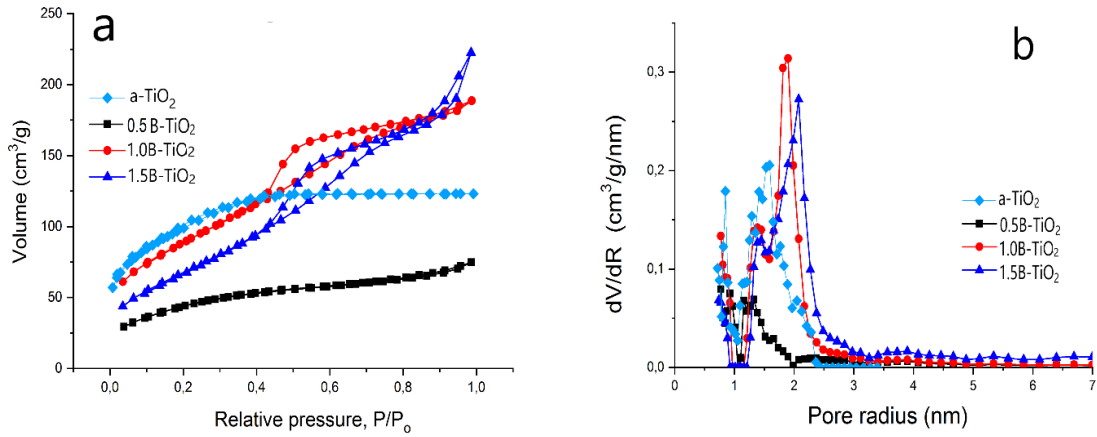


Fig.1. Isotherms of low-temperature N_2 adsorption/desorption of bare a-TiO₂ and Boron-containing TiO₂ samples (a); (b) the pores size distribution in the investigated samples studied by the magnitude of their effective radii.

Table 1.

Textural characteristics of investigated samples and parameters of the lattice of anatase and rutile modification of TiO₂.

Sample	Anatase						Rutile					
	Content, %	a, Å	c, Å	Ti-O (axial), Å	Ti-O (plane), Å	Particle size, nm	Content, %	a, nm	c, nm	Ti-O (axial), Å	Ti-O (plane), Å	Particle size, nm
a-TiO ₂	100	3.784	9.513	1.9787	1.9337	2.9±1.4	—	—	—	—	—	—
0.5B/TiO ₂	—	—	—	—	—	—	100	4.610	2.955	1.9924	1.9466	5.1
1.0B/TiO ₂	70±4	3.796	9.496	1.9752	1.9395	3.5	30±3	4.637	2.946	2.0040	1.9480	6.1
1.5B/TiO ₂	57±2	3.787	9.499	1.9758	1.9351	3.9	43±2	4.602	2.958	1.9889	1.9463	5.7

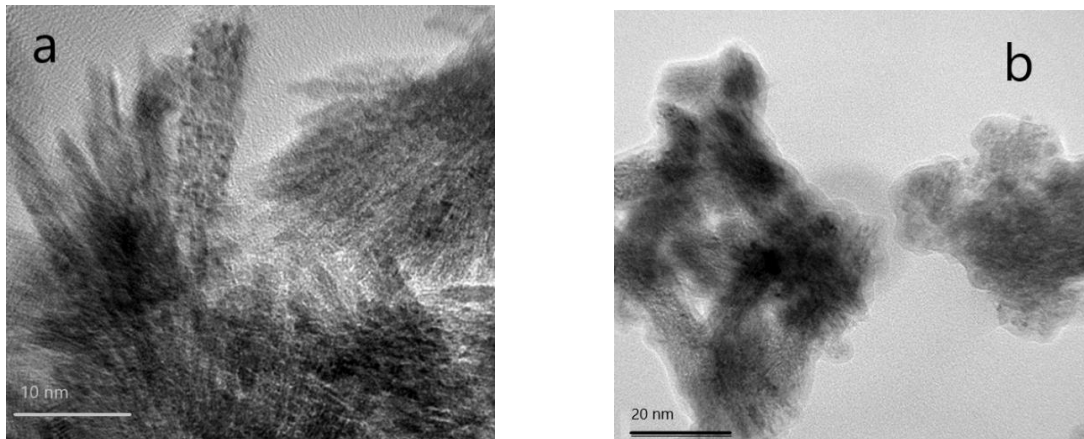


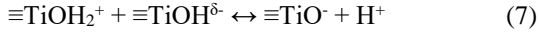
Fig. 2. TEM-image of nanoparticles of the rutile sample 0.5B-TiO₂ (a); and anatase-rutile sample 1.0 B-TiO₂ (b).

Table 2.

Textural characteristics (specific surface area, pore volume).

Sample	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	S _{meso} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)
a-TiO ₂	239.4	100.5	138.9	0.1519	0.054	0.098
0.5B-TiO ₂	151.6	81.73	69.87	0.1158	0.04175	0.07405
1.0B-TiO ₂	316.1	14.25	301.85	0.2918	0.00661	0.28519
1.5B-TiO ₂	254.1	-	254.1	0.3442	-	0.3442

Titanium surface groups attach the proton H^+ in an acidic environment (scheme 5), and in the alkaline medium, they give it away (Scheme 6). The surface of TiO_2 must contain a proton acceptor, which ensures the transition of the proton from the acid to the base, to reach ionic equilibrium in solution. Therefore, on the surface of the TiO_2 particles, there are both: the base $\equiv TiOH^{\delta-}$ and acid $\equiv TiOH^{\delta+}$ grouping. The establishing of the protolitic equilibrium of the TiO_2 surface can be written in the form of a scheme (7):



The constant of protolitic equilibrium K_n of the surface of TiO_2 is calculated according to the equation:

$$K_n = \frac{[\equiv TiO^{\delta-}][\equiv TiO^-]}{[\equiv TiOH_2^+][\equiv TiOH^{\delta-}]} \quad (8)$$

The values of the constants of acid groups $K_{\alpha 1}$ and the base groups $K_{\alpha 2}$ can be determined accordingly, from the following equations:

$$K_{\alpha 1} = [H^+] \frac{[\equiv TiO^-]}{[\equiv TiOH_2^+]} \quad (9)$$

$$K_{\alpha 2} = [H^+] \frac{[\equiv TiOH^{\delta-}]}{[\equiv TiOH^{\delta+}]} \quad (10)$$

The negative decimal logarithm of the value $K_{\alpha 1}$ ($-\lg K_{\alpha 1} = pK_{\alpha 1}$) characterizes the ion strength of Brønsted's acid centers $\equiv TiOH^{\delta+}$, and the negative decimal logarithm value $K_{\alpha 2}$ ($-\lg K_{\alpha 2} = pK_{\alpha 2}$) that of base centers of Brønsted $\equiv TiOH^{\delta-}$.

The acid-base model of the solid surface was proposed by S. Morrison [21]. According to his model for assessing acidity, pK_{α} is selected – a scale that is limited by the limit values of the dissociation constants of water molecules:

$$-1,76 < pK_{\alpha} < 15,76 \quad (11)$$

The area of the Brønsted centers includes OH^- groups of different acidic strengths, as well as water molecules with different stages of protonation, coordinating with the main and acid centers of Lewis following the pK value of water-acid (-1.76) and the pK of the water-base (15.76). The acid centers of Brønsted are to the left of the neutrality point ($pK_{\alpha} = 7.0$). Their acidity increases from right to left with a decrease in the donor capacity of the orbitals of the metal atom and the displacement of electron density from the atom H to the orbital of the atom O. The bases of Brønsted are situated to the right of the point of neutrality ($pK_{\alpha} = 7.0$). Their basicity increases with a decrease in the donor capacity of the metal atom. There is a shift in electron density from the metal atom to the orbital of the Oxygen atom, which enhances the connection of O-H in the hydroxyl group and increases the basicity of the Brønsted center ($pK_{\alpha} > 7.0$).

The ion strength of the acid and basic titanium groups, respectively, $pK_{\alpha 1}$ and $pK_{\alpha 2}$ of the TiO_2 surface, we calculated by hydrogen indicator – the pH of point of zero charges (pH_{pzc}) of the oxide material and the pH of its suspension. pH_{pzc} is a pH value in which a solid immersed

in an electrolyte has a zero electrical charge on the surface.

According to [21] the average value of the ionic strength of the adsorption centers of the surface $pK_{\alpha \text{ mean}}$ is calculated by the equation (12):

$$pK_{\alpha \text{ mean}} = \frac{1}{2} (K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}) \quad (12)$$

Moreover, the value $pK_{\alpha \text{ mean}}$ identicals the value of pH_{pzc} :

$$pK_{\alpha \text{ mean}} = pH_{pzc} \quad (13)$$

Taking into account the Henderson–Hasselbalch equation [13, 14, 21] (14):

$$\frac{[\equiv TiO^-]}{[\equiv TiOH_2^+]} = 10^{(pH - pH_{pzc})} \quad (14)$$

it is easy to conclude that the ionic force $pK_{\alpha 1}$ of acid centers can be calculated by the equation (15):

$$pK_{\alpha} = pH + |(pH - pH_{pzc})| \quad (15)$$

In the last two equations, pH is a hydrogen index of 1% suspension of oxide material.

The hydrogen indicator of electrolyte in which the surface of the adsorbent acquires a zero electrical charge (pH_{pzc}) is an important parameter since it indicates the areas of pH values within which the adsorbent behaves like cationic or anionic.

The data given in Table 3 show that the pH_{pzc} of the sample 0.5B- TiO_2 is 6.0 and exceeds the values pH_{pzc} of other samples. At the same time, as the number of Boron atoms increases in TiO_2 , the point of zero charges on the pH scale shifts towards an acidic environment.

Table 3.
Properties of bare a- TiO_2 and surface modified TiO_2 samples.

Sample Name	Analytical data			
	pH_{susp}	pH_{pzc}	$pK_{\alpha 1}$	$pK_{\alpha 2}$
a-TiO_2	4.4	5.35	3.4	10.6
0.5B-TiO_2	3.2	6.0	0.4	12.3
1.0B-TiO_2	3.1	3.2	3.0	9.4
1.5B-TiO_2	3.1	2.2	4.0	8.4

For samples 0.5B- TiO_2 , the ionic strength $pK_{\alpha 1}$ of the acid centers $\equiv TiOH^{\delta+}$ is 0.4 and significantly exceeds the ionic strength of these centers in the basic sample a- TiO_2 (3.4) and modified samples 1.0B- TiO_2 (3.0) and 1.5B- TiO_2 (4.0). At the same time, the ionic strength of the base centers $pK_{\alpha 2}$ of the 0.5B- TiO_2 - sample is equal to 12.3 and also exceeds the ionic strength of the base centers of other samples.

The analytical data given in Table 3 may indicate the expected high adsorption capability of the 0.5B- TiO_2 sample for the adsorption of the metal cations in an environment with a $pH > 6.0$. The same sample can effectively adsorb Cl^- , Br^- , I^- anions in an acidic environment with a pH of < 6.0 .

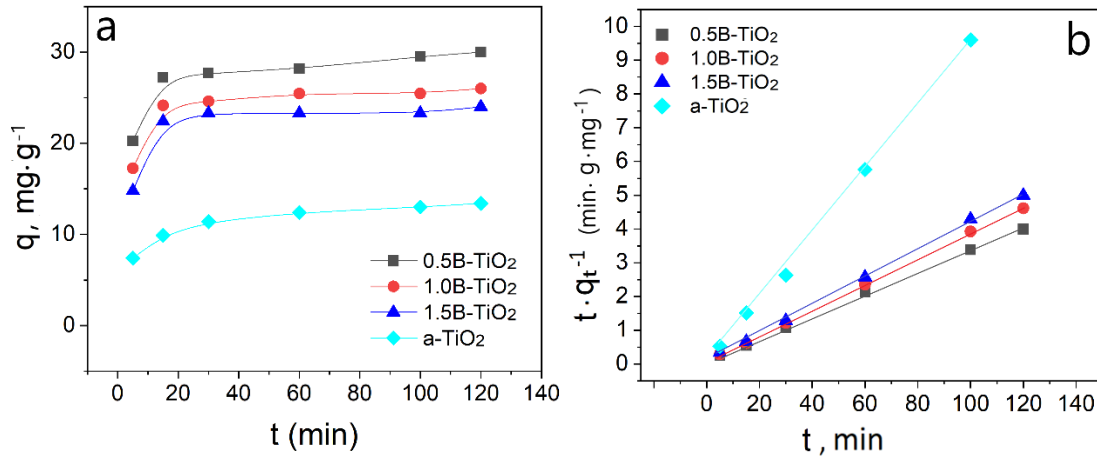


Fig. 4. Dependence of the value of adsorption of strontium ions on the duration of interaction (a); (b) application of the Lagergren model based on the pseudo-second-order equation.

Table 4.

Analytical equations of kinetic models.

Kinetic model	Linear equation
Diffusion	$q_t = K_1 t^{1/2} + K_0$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln t + \frac{1}{\beta} \ln (\alpha \cdot \beta)$
Pseudo-first-order	$\text{Lg} (q_p - q_t) = \ln q_p - \frac{k_2}{2.303} t$
Pseudo-second-order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_3 q_p^2} + \frac{t}{q_p}$

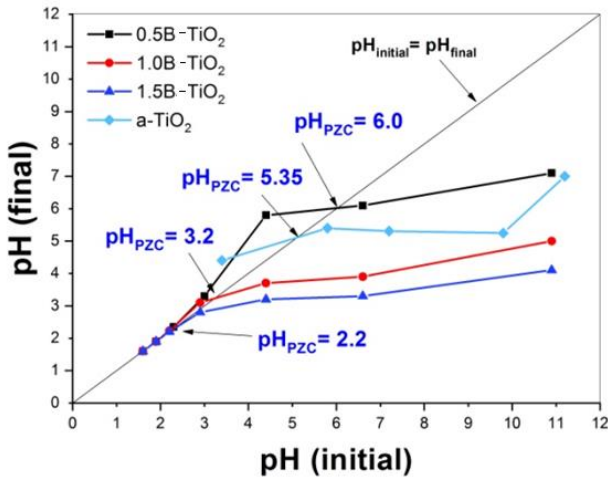


Fig. 3. "Drift" hydrogen suspension indicator during the determination of the pH_{pzc} of investigated TiO_2 samples.

2.3. Adsorption studies. Kinetics of Sr (II) ions adsorption

Kinetic dependences of Sr(II) adsorption from 0.005M solution of $SrCl_2$ by the investigated TiO_2 samples are shown in Fig. 4. They show that 75% of cations are adsorbed within 30 minutes of contact of the electrolyte with the adsorbent, but the equilibrium state in this process occurs only after 2-2.5 hours.

Four well-known kinetic models: a model of Weber-Morice, Elovich's, and Lagergren's model of pseudo-first and pseudo-second-order [13-16] (Table 4) were used to describe the adsorption of Sr (II) by investigating TiO_2 .

In this equations: q_0 and q_t - adsorption capacity at equilibrium and at time t , respectively,

$mg \cdot g^{-1}$; K_1 ($mg/g \cdot min^{0.5}$), K_0 , k_2 (min^{-1}), k_3 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$), α ($mg/g \cdot min$) – rate coefficients of pseudo - first order, pseudo-second order, intra-particle diffusion, and in Elovich kinetic models equations, respectively; β (mg/g)- desorption constant in Elovich equation [16].

The correspondence of the equation of the kinetic model of adsorption with experimental results was estimated by the correlation coefficient R^2 [16]. The results of the approximation of experimental dependences to the theoretical calculations are given in Table 5. They show that the most adequate kinetics of cation adsorption by Boron-doped TiO_2 is described by the Lagergren pseudo-second-order equation. The R^2 for equations is high and equal to 0.9997-0.9994.

2.4. Equilibrium adsorption of strontium ions by TiO_2 samples

Figure 5 (a-d) shows the isotherms of adsorption of cations Sr(II) by TiO_2 samples. They show that the adsorption capacity of modified adsorbents 0.5B- TiO_2 ; 1.0B- TiO_2 and 1.5B- TiO_2 are higher than the corresponding value for unmodified adsorbent a- TiO_2 .

The single-phase rutile adsorbent 0.5B- TiO_2 shows the most effectivity among all Boron-doped samples.

The equations of the Sr (II) adsorption isotherms most reliably describe the adsorption process in the approximation of Langmuir's theory. This is indicated by the high values of the correlation coefficient R^2 (0.9953-0.9905) and the low values of the parameter χ^2 (1.899-12.02). The results are in good agreement with the calculations of kinetic models, according to which, the highest coefficients of linear approximation are obtained

for the pseudo-second-order equation (Table 5).

This significantly increases the reliability of calculations of the number of acid and base adsorption centers on the TiO₂ surface area of 10 nm². The number of acids and base adsorption centers on the TiO₂ surface area of the 10 nm² was calculated by the adsorption values of the Sr(II) cations in a neutral medium (with a pH = 7.0).

At the medium pH equal pH_{pzc} of the corresponding adsorbent, when surface charge equals zero, the number of acid centers is equal to the number of base ones. As the pH of the environment increases concerning the pH_{pzc}, the number of the base centers ≡TiOH^{δ-} is sharply decreasing, and the number of acid centers ≡TiOH^{δ+} remains unchanged. Conversely, with a decreasing the pH of the

Table 5.

Values of parameters and coefficients in equations of kinetic models applied to describe the adsorption of Sr (II) cations.

Equation parameter	0.5B-TiO ₂	1.0B-TiO ₂	1.5B-TiO ₂	a-TiO ₂
Pseudo-first-order				
K₂	-0.0111	-0.0108	-0.0086	0.0042
R²	0.8603	0.7006	0.4664	0.9312
Pseudo-second-order				
K₃	0.0329	0.0381	0.0414	0.0098
R²	0.9994	0.9997	0.9994	0.9968
Elovich				
α	205.2	155.2	60.1	0.271
β	0.376	0.4217	0.414	0.104
R²	0.8446	0.7759	0.7123	0.6442
Intra particle diffusion model				
K₁ step1	2.29	2.27	2.63	0.5588
K₀	16.21	13.24	10.02	8.01
R²	0.8041	0.8005	0.8338	0.9725
K₁ step2	0.394	0.218	0.0937	-
K₀	25.5	23.51	22.67	-
R²	0.9642	0.8581	0.4301	-

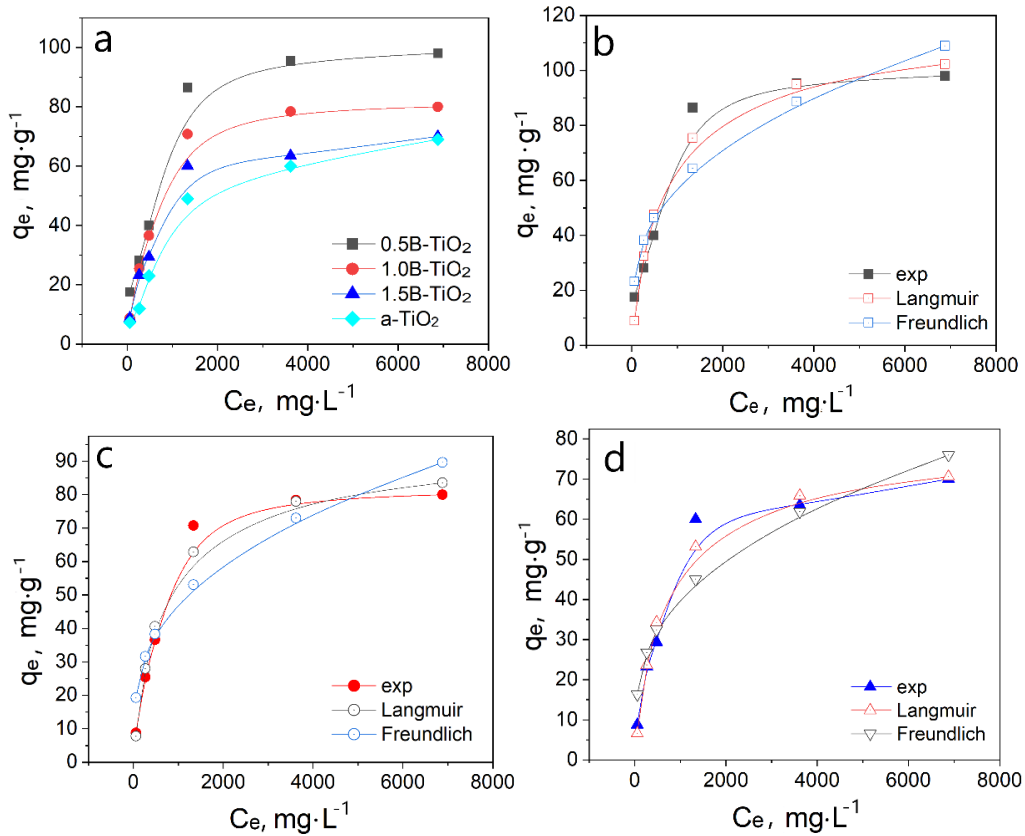


Fig.5. (a) Adsorption isotherms of Sr(II) by investigated samples of TiO₂. Nonlinear approximation of experimental equilibrium results by Langmuir and Freundlich adsorption theories for (b) 0.5B-TiO₂; (c) 1.0B-TiO₂; (d) 1.5B-TiO₂.

Table 6.

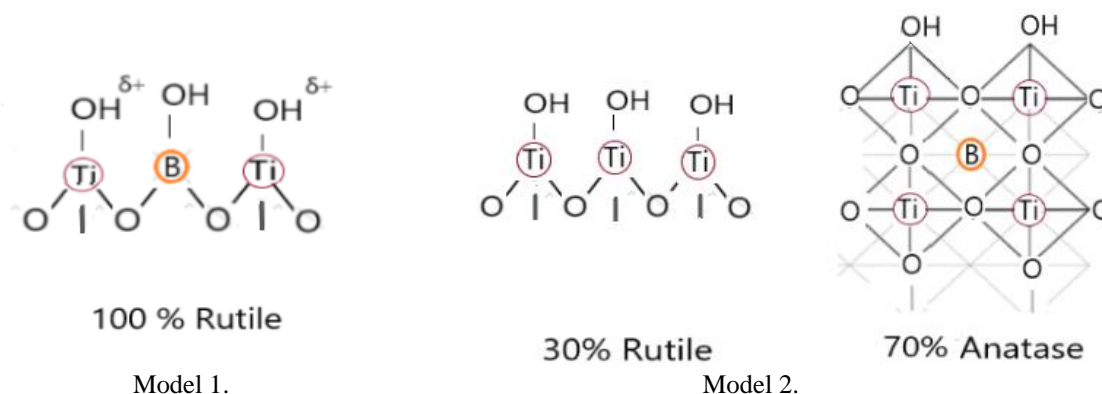
 Parameters of Langmuir and Freundlich equations for adsorption of Sr(II) ions by Boron-doped TiO₂.

Adsorption theory	Parameters of equation	Adsorbent			
		0.5B-TiO ₂	1.0B-TiO ₂	1.5B-TiO ₂	a-TiO ₂
Langmuir	K _L	0.001549	0.00169	0.00169	0.00012
	A _{max}	111.92	90.77	76.68	151.66
	Q _{max} calc	102.3	83.58	70.6	68.84
	Q _{max} exp	98	80	70	70.8
	R ²	0.9905	0.9953	0.9944	0.9428
	χ ²	12.02	1.899	2.408	42.38
Freundlich	K _f	6.42	5.34	4.52	0.358
	n	0.32	0.319	0.319	0.5946
	Q _{max} calc	108.9	89.66	75.99	67.58
	Q _{max} exp	98	80	70	70.8
	R ²	0.9730	0.9724	0.9770	0.9574
	χ ²	14.11	14.32	9.74	21.26

Table 7.

 The number of acid and base adsorption centers on the TiO₂ surface area of 10 nm².

Adsorbent	The number of adsorption centers on the surface area of 10 nm ²			Percentage of ≡TiOH ^{δ+} , %
	=O ₂ BOH	≡TiOH ^{δ+}	≡TiOH ^{δ-}	
a-TiO ₂	-	19.8	-	15.2
0.5B-TiO ₂	1.6	49.8	46.9	38.3
1.0B-TiO ₂	-	17.3	4.4	13.3
1.5B-TiO ₂	-	18.9	2.3	14.5


Fig. 6. Boron-containing grouping on the surface of particles of the rutile sample 0.5B-TiO₂ (Model 1), and the surface of anatase-rutile particles 1.0B-TiO₂ (Model 2).

environment concerning pH_{pzc} the number of acid centers ≡TiOH^{δ+} decreases sharply, and the number of the base centers ≡TiOH^{δ-} does not change. The data, which are given in Table 7, show, that the number of acid centers ≡TiOH^{δ+} on the surface area of 10 nm² of the rutile sample 0.5B-TiO₂ is 49.8 units and it is the largest compared to other samples.

The number of base centers ≡TiOH^{δ-} in this sample is equal to 46.9 units. It is smaller compared to the number of ≡TiOH^{δ+}. This is due to a greater hydrogen index of the medium compared to the pH_{pzc} of this sample. The number of acid centers of anatase-rutile samples 1.0B-TiO₂ and 1.5B-TiO₂ respectively are equal to 17.3 and 18.9 units on the surface area of 10 nm². The specified number of acid centers is close to the number of these centers in the bare a-TiO₂ sample.

Therefore, the higher adsorption capacity of the rutile sample 0.5B-TiO₂ toward Sr(II) cations than bare a-TiO₂ is due to its crystalline structure and the presence of incorporated Boron atoms in this structure.

Boron atoms in the rutile sample 0.5B-TiO₂ form a grouping =O₂BOH, which are impregnated in the surface layer of titanium dioxide particles. In these groups, atom B is surrounded by three oxygen atoms, two of which are involved in a chemical bond with Ti atoms. Since the electronegativity of atoms B is 2.0 and exceeds the electronegativity of Ti atoms (1.5), therefore, inductive redistribution of the electron density causes the formation of additional acid centers ≡TiOH^{δ+} in the vicinity of the impregnated Boron-containing group (see Model 1).

In the IR spectrum of sample 0.5B-TiO₂ (Fig. 7, spectrum 2), fluctuations in groups of BO₃ are weak in

intensity in bands of 1400; 1110, and 974 cm^{-1} . The first two bands belong to the degenerate asymmetric oscillations of BO_3^- groupings, and the third band we attribute to the asymmetric deformation oscillation of B-OH [22, 23].

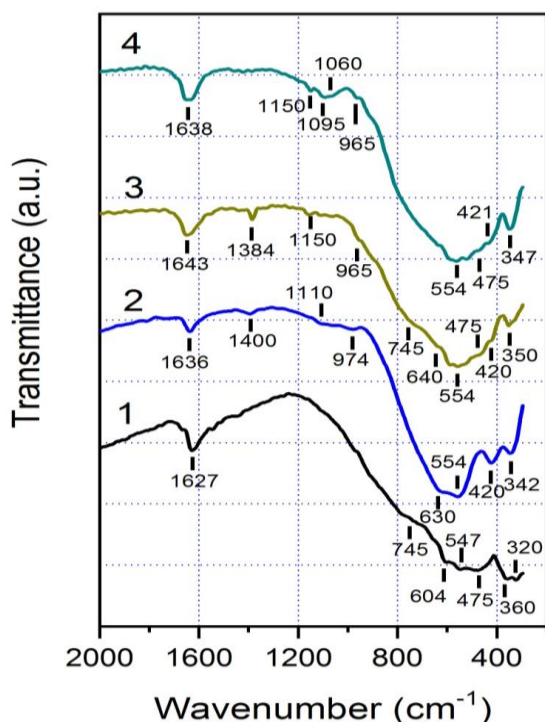


Fig. 7. IR spectra of the basic sample a-TiO₂ (1) and 0.5B-TiO₂ (2), 1.0B-TiO₂ (3), 1.5B-TiO₂ (4).

Titan borate monodentate molecules are creating Ti (OH)₃OB(OH)₂·2H₂O during the synthesis of the sample 0.5B-TiO₂ in the reaction mixture of titanium aqua complex precursor [Ti (OH)₂]₆³⁺·3Cl⁻ and borate acid B(OH)₃. These molecules in the polycondensation process act as a promoter for the formation of rutile, since the length of the Ti-O bond in them, is commensurate with the average length of Ti-O in the octahedra of TiO₆ rutile.

Molecules with a bidentate mononuclear structure Ti (OH)₂O₂BOH · 2H₂O occur, causing the formation of the anatase phase, due to the high chemical potential of the reaction mixture, in the process of synthesis of the samples 1.0B-TiO₂ and 1.5B-TiO₂. The distance of Ti-O in this molecule is commensurate with the average length of the Ti-O bond in the octahedra of the anatase phase. In addition to anatase, these samples contain respectively 30 and 43% percent of rutile. B atoms are in tetrahedral coordination related to Oxygen atoms in anatase TiO₂. The IR spectra of the anatase phase of the anion BO_4^- belong to bands 1150 and 965 cm^{-1} (Fig. 8, spectrums 3 and 4) [22-25].

Anions BO_4^- mainly localized in the volume of the anatase phase (model 2). Tetrahedral coordination of Boron atoms relate to Oxygen atoms reduces the induction effect of Boron atoms on the redistribution of electron density in B-O-Ti bridges and does not lead to the formation of additional acid adsorption centers on the surface of the oxide material.

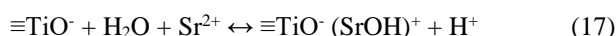
The number of acid centers $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ on a surface area

of 10 nm^2 in samples 1.0B-TiO₂ and 1.5B-TiO₂ is 17.3 and 18.9 units, respectively (Table 7). This number of acid centers roughly corresponds to the number of centers of unmodified a-TiO₂. These data indicate the absence of Boron atoms in the structure of rutile of two-phase samples.

It should be noted, that the increase in the number of acid centers $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ in the rutile sample 0.5B-TiO₂ is more than two times due to the impregnation of only 1.6 units of groups =O₂BOH on a surface area of 10 nm^2 . An increase in the number of acid centers on the surface of the investigated adsorbent can be ensured by preventing the formation of titanium-borate molecules with a bidentate structure during synthesis.

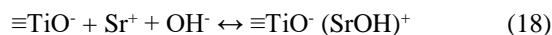
2.5. Mechanism of Sr (II) cations bonding

For adsorption of one Sr(II) cation, one or two adsorption centers may be involved in electrolyte environments with $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ (16):



Adsorption of cations according to the scheme (16) is observed in an acidic and slightly acidic electrolyte medium ($\text{pH} = 2 \div 6$). The connection of cations is carried out according to the scheme (17) in a neutral electrolyte medium ($\text{pH} \sim 7$) [6-8, 13, 21].

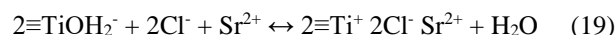
The presence of OH⁻ anions ensures the high efficiency of binding of Sr(II) cations in an alkaline environment ($\text{pH} \sim 8-12$):



Graphical dependences of adsorption of cations Sr(II) from the pH of the medium by investigated samples of TiO₂ are shown in Fig. 8. Fig.8 shows, that there is a tendency of differences in Sr (II) adsorption. In an alkaline environment with a pH of ~ 10-11 adsorption of cations Sr (II) increases, compared with adsorption in a slightly acidic environment, by 1.5-2.0 times.

Adsorption of cations should not be carried out in an environment with $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$. However, the adsorption value of the Sr(II) cations is 85 mg g^{-1} by the 0.5B-TiO₂, and is equal to the value of adsorption in an environment with a pH of ~ 6.0 is close to corresponding values which are obtained at a pH of ~ 2.0.

This anomaly can be explained by the fact that the adsorption of anions recharges the surface of the adsorbent. The negative charge of anions is not compensated by a completely positive charge of adsorption centers. Therefore, favorable conditions are created for the adsorption of Sr(II) cations. The binding of Sr(II) cations in an acidic environment from SrCl₂ solution occurs according to the scheme (19):



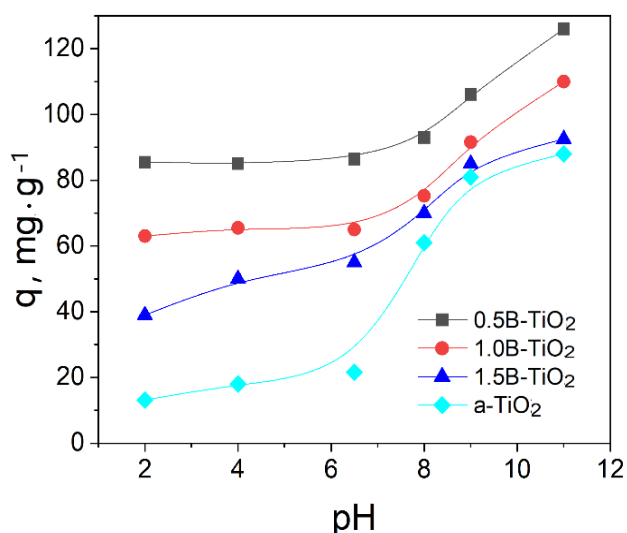


Fig. 8. Adsorption of Sr (II) cations by TiO₂ samples in the medium with different pH.

2.6. Regeneration of the adsorbents

The possibility of the adsorbent regeneration was performed according to the scheme of adsorption-desorption of Sr (II) cations- drying the adsorbent and repeated adsorption. Adsorption of cations was performed from a 0.01M solution of strontium chloride at pH = 8. Removal of adsorbed strontium cations was performed using 0.01M HNO₃ as eluent. Regenerated adsorbents were washed with distilled water, dried, weighed, and again used for adsorption of Sr(II) cations under the same conditions. The value of adsorption of Sr (II) cations remained unchanged, during the seven adsorption-desorption cycles.

In addition, the adsorption value after regeneration was 39.8 ± 7.2 mg g⁻¹ for adsorbent 0.5B-TiO₂ at a confidence level of 95%. The test results indicate the suitability of Boron-doped titanium dioxide in the acid medium and its ability for regeneration [26].

Conclusions

Synthesis of Boron-containing TiO₂ by liquid-phase sol-gel method using aqua complex precursor [Ti(OH)₂]₆³⁺·3Cl⁻ and borate acid H₃BO₃, as a modifying reagent, according to the corresponding ratio of components, leads to the formation of a single-phase rutile

titanium dioxide or a two-phase anatase-rutile oxide material.

In the rutile sample 0.5B-TiO₂, Boron atoms are combined with Oxygen atoms into the triangular structural cell of BO₃ and are localized in the surface layer of the nanoparticle material as a grouping =O₂BOH.

The impregnation of Boron atoms into the structure of the rutile adsorbent causes an increase in its adsorption capacity toward Sr(II) cations. The maximal adsorption of Sr(II) cations by the rutile adsorbent reaches 102.3 mg g⁻¹, compared to the bare a-TiO₂ – 68.8 mg g⁻¹ in a neutral electrolyte environment.

In particular, the number of acid adsorption centers ≡TiOH^{δ+} on the surface of the rutile adsorbent 0.5B-TiO₂ is ~ 50 units on a surface area of 10 nm², which is twice higher than the number of centers on the surface of the base anatase adsorbent a-TiO₂.

The ionic strength of the acid centers of the ≡TiOH^{δ+} pK_{a1} and the main centers of the ≡TiOH^{δ-} - pK_{a2} of the rutile sample is the highest in comparison with the centers of other investigated adsorbents and, accordingly, is equal to 0.6 and 12.3.

Two-phase adsorbents 1.0B-TiO₂ and 1.5B-TiO₂ contain, respectively, 70 and 57% of the anatase phase. They are significantly inferior in adsorption ability toward cations Sr(II) compared with the rutile adsorbent 0.5B-TiO₂. This is because Boron atoms are localized mainly in the anatase phase and form tetrahedral groups of BO₄⁻ with oxygen atoms.

Tetrahedral coordination of Boron atoms concerning Oxygen atoms in the structure of anatase reduces the induction effect of B atoms on the redistribution of electron density in B-O-Ti bridges and does not lead to the formation of additional acid adsorption centers on the surface of the anatase.

Mironyuk Ivan – Head of Department of Chemistry, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University;

Mykytyn Igor – Associated professor, Department of Chemistry, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University;

Vasylyeva Hanna – Associated professor, Department of Theoretical Physics, The Section of Nuclear Physics and Elementary particles, Uzhhorod National University;

Prokipchuk Iryna – Department of Chemistry, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, leading specialist of the educational laboratory of the Chemistry Department.

- [1] K. Kołacińska, Z. Samczyński, J. Dudek, A. Bojanowska-Czajka, M. Trojanowicz, *A comparison study on the use of Dowex 1 and TEVA-resin in determination of ⁹⁹Tc in environmental and nuclear coolant samples in a SIA system with ICP-MS detection*, Talanta, 184, 527 (2018); <https://www.doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.034>.
- [2] H. Tazoe, H. Obata, et al., *Determination of strontium-90 from the direct separation of yttrium-90 by solid-phase extraction using DGA Resin for seawater monitoring*, Talanta, 152, 219 (2016); <https://www.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.065>.
- [3] H.V. Vasylyeva, et al., *Radiochemical studies of lanthanum micro-amounts in water solution*, Journal of Molecular Liquids, 1 (3), 41 (2005); <https://www.doi.org/10.1016/j.molliq.2004.07.008>.
- [4] H. Vasylyeva, I. Mironyuk, M. Strilchuk, et al., *Adsorption of zirconium ions by X-type zeolite*, Biointerface Research in Applied Chemistry, 11 (5), 13421, (2021); <http://dx.doi.org/10.33263/BRIAC115.1342113431>.

- [5] T. Tatarchuk, Mu. Naushad, J. Tomaszewska, P. Kosobucki, et al., *Adsorption of Sr (II) ions, and salicylic acid onto magnetic magnesium-zinc ferrites: isotherms and kinetic studies*, Environ Sci Pollut Res Int., 27 (21), 26681 (2020), <https://www.doi.org/10.1007/s11356-020-09043-1>.
- [6] I. Mironyuk, T. Tatarchuk, H. Vasylyeva, V. Gun'ko, I. Mykytyn, Effects of chemisorbed arsenate groups on the mesoporous titania morphology and enhanced adsorption properties towards Sr (II) cations, Journal of Molecular Liquids, 282, 587 (2019); <https://www.doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2019.03.026>.
- [7] I. Mironyuk, T. Tatarchuk, H. Vasylyeva, Mu. Naushad, I. Mykytyn, *Adsorption of Sr (II) cations onto phosphate mesoporous titanium dioxide: mechanism, isotherm, and kinetics studies*, Journal of Environmental Chemical Engineering 7 (6), 103430 (2019); <https://www.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103430>.
- [8] I. Mironyuk, T. Tatarchuk, Mu. Naushad, H. Vasylyeva, I. Mykytyn, *Highly Efficient Adsorption Of Strontium Ions By Carbonated Mesoporous TiO₂*, Journal of Molecular Liquids, 285, 742 (2019); <https://www.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.111>.
- [9] I. Mironyuk, I. Mykytyn, H. Vasylyeva, Kh. Savka, *Sodium-modified mesoporous TiO₂: sol-gel synthesis, characterization, and adsorption activity toward heavy metal cations*, Journal of Molecular Liquids, 316 (10), 113840 (2020); <https://www.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113840>.
- [10] I. Mironyuk, I. Mykytyn, H. Vasylyeva, *Structural and morphological properties of titanium dioxide nanoparticles doped by Boron atoms*, PCSS, 2022 (in production).
- [11] G.M. Sheldrick, *SHELXL-9, Program for the refinement of crystal structures*, Göttingen: Univ. Göttingen, Germany (1997).
- [12] 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 (1990).
- [13] A.W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*, 3rd edition, Wiley-Interscience, New York, 698 (1976); <https://www.doi.org/10.1002/pol.1977.130151014>
- [14] W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, *Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review*, Advances in Colloid and Interface Science, 152 (1-2), 2 (2009); <https://www.doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>.
- [15] F.-Ch. Wu, R.-L. Tseng, R.-Sh. Juang, *Characteristics of the Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems*, Chemical Engineering Journal, 150 (2-3), 366 (2009); <https://www.doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>.
- [16] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.-P. Chao, et al., *Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review*, Water Res. 120, 88 (2017); <https://www.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
- [17] D. Hestenes; J. Holt, *The Crystallographic Space Groups in Geometric Algebra*, Journal of Mathematical Physics, 48 (2), 023514. (January 2007); <https://www.doi.org/10.1063/1.2426416>.
- [18] Niu Pingping, Wu Guanghui, Chen Pinghua, et al., *Optimization of Boron Doped TiO₂ as an Efficient Visible Light-Driven Photocatalyst for Organic Dye Degradation With High Reusability*, Frontiers in Chemistry, 8 (2020); <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2020.00172>.
- [19] Esra Bilgin Simsek, *Solvothermal synthesized boron-doped TiO₂ catalysts: Photocatalytic degradation of endocrine-disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation*, Applied Catalysis B: Environmental, 200, 309 (2017); <https://www.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.016>.
- [20] M. Bettinelli, V. Dallacasa, D. Falcomer, P. Fornasiero, V. Gombac, T. Montini, L. Romanò, A. Speghini, *Photocatalytic activity of TiO₂ doped with boron and vanadium*, Journal of Hazardous Materials, 146 (3), 529 (2007); <https://www.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.053>.
- [21] N. Henry, N.M. Senozan. *Henderson–Hasselbalch Equation: Its History and Limitation*, J. Chem. Educ, 78 (11), 1499 (2001), <https://www.doi.org/10.1021/ed078p1499>.
- [22] T. Posch, F. Kerschbaum, D. Fabian, et al, *Infrared properties of solid titanium oxides: exploring potential primary dust condensates*, Astrophys. J. Suppl. Ser., 149, 437 (2003).
- [23] M. Ocaña, V. Fornés, J.V. García Ramos, C.J. Serna, *Factors affecting the infrared and Raman spectra of rutile powders*, Journal of Solid State Chemistry, 75 (2), 364 (1988).
- [24] G.-W. Peng, S.-K. Chen, H.-S. Liu, *Infrared Absorption Spectra and Their Correlation with the Ti-O Bond Length Variations for TiO₂(Rutile), Na-Titanates, and Na-Titanosilicate (Natisite, Na₂TiOSiO₄)*, Appl. Spectrosc., 49, 1646 (1995).
- [25] L.I. Myronyuk, I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, V.M. Sachko, M.A. Nazarkovsky, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zie, V.M. Gun'ko, *Structural and morphological features of crystalline nano titania synthesized in different aqueous media*, Chemical Physics Letters 583, 103, (2013).
- [26] S. Hamzah, S. Z. Ramli, N.A. Mohammad, et al., *Acid - treated activated carbon for phenolic compound removal in acid pretreatment of lignocellulosic biomass for biogas production*, Biointerface Research in Applied Chemistry, 10, 5466 (2020), <https://www.doi.org/10.33263/briac103.466471>.

Іван Миронюк¹, Ганна Васильєва², Ірина Прокіпчук¹, Ігор Микитин¹

Адсорбція катіонів Sr(II) діоксидом титану, допованим атомами Бору

¹Кафедра хімії, Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, Івано-Франківськ, Україна, myrif555@gmail.com

²Кафедра теоретичної фізики, Відділення фізики ядра і елементарних частинок, Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна, h.v.vasylyeva@hotmail.com

Досліджувалась адсорбція катіонів Sr(II) борвмісними зразками TiO₂, одержаними рідкофазним золь-гель методом з використанням аквакомплексного прекурсора [Ti(OH₂)₆]³⁺ 3Cl⁻ і модифікуючого реагента боратної кислоти H₃BO₃. З'ясовано, що за відповідних співвідношень компонентів утворюється однофазний рутильний діоксид титану або двофазний анатаз-рутильний оксидний матеріал. В рутильному дослідному зразку 0.5B-TiO₂ атоми Бору поєднуються з атомами Оксигену в трикутні структурні мотиви BO₃ і локалізуються у поверхневому шарі наночастинкового матеріалу як групування = O₂ВОH. Інкorporація атомів Бору у структуру рутильного адсорбенту спричинює зростання його адсорбційної спроможності щодо зв'язування катіонів Sr(II) у водному електролітному середовищі. Максимальна адсорбція катіонів Sr(II) в нейтральному електролітному середовищі рутильного адсорбента сягає 102.3 мг·г⁻¹, у той час, як для немодифікованого анатазного адсорбента а-TiO₂ вона рівна 68.8 мг·г⁻¹.

Чисельність кислотних адсорбційних центрів ≡TiOH^{δ+} на поверхні рутильного адсорбента 0.5B-TiO₂ становить ~ 50 одиниць на ділянці поверхні площею 10 нм², що в два рази перевищує чисельність центрів на поверхні базового анатазного адсорбента а-TiO₂. Йонна сила кислотних центрів ≡TiOH^{δ+} рK_{a1} та основних центрів ≡TiOH^{δ-} рK_{a2} рутильного зразка є найбільшою в порівнянні з центрами інших досліджуваних адсорбентів і, відповідно, рівна 0.6 та 12.3.

Анатаз-рутильні адсорбенти 1.0B-TiO₂ та 1.5B-TiO₂ містять відповідно 70 та 57 мас.% анатазної фази. Вони суттєво поступаються за адсорбційною спроможністю зв'язувати катіони Sr(II) рутильному адсорбенту 0.5B-TiO₂. Це зумовлено тим, що атоми Бору в основному локалізуються в анатазній фазі і з атомами Оксигену утворюють тетраедричні групування BO₄⁻. Тетраедрична координація атомів Бору по відношенню до атомів Оксигену в структурі анатазу знижує індукційний вплив атомів Бору на перерозподіл електронної густини в містках В-О-Ті і не приводить до утворення додаткових кислотних адсорбційних центрів на поверхні анатазу.

Ключові слова: Діоксид титану, Бор, Адсорбція, Стронцій.

О.П. Малик

Явища переносу в CdTe:Cl і CdTe:Cu – розрахунок з перших принципів

Кафедра напівпровідникової електроніки, Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна;
omalyk@ukr.net

У представленій статті розглянуто метод визначення енергетичного спектра, хвильової функції носія заряду та кристалічного потенціалу в CdTe при довільно заданій температурі. За допомогою цього підходу в рамках методу суперкомірки розраховано температурні залежності енергій іонізації різних типів дефектів, спричинених введенням домішок хлору та міді в телурид кадмію. Також запропонований метод дозволяє визначити температурну залежність оптичного та акустичного потенціалів деформації, а також залежність від температури параметрів розсіяння носія заряду на іонізованих домішках, поляричних оптичних, п'єзооптичних та п'єзоакустичних фононах. У рамках близькодійючих моделей розсіяння розглянуто температурні залежності рухливості носія заряду та фактора Холла.

Ключові слова: явища переносу, кристалічні дефекти, CdTe, розрахунок з перших принципів.

Подано до редакції 07.09.2022; прийнято до друку 14.02.2023.

Вступ

Телурид кадмію має унікальні фізичні властивості, необхідні для фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії, а саме необхідну ширину забороненої зони та необхідне значення коефіцієнта поглинання. Структура власних і домішкових дефектів переважно визначає електричні та оптичні властивості цього матеріалу. Тому вивчення дефектної структури CdTe є актуальною прикладною задачею. У літературі є велика кількість робіт, у яких *ab initio* підхід використовується для розрахунку структури дефектів телуриду кадмію [1-7]. Проте в цих роботах не визначено шлях встановлення зв'язку між структурою точкових дефектів і кінетичними властивостями CdTe, які безпосередньо визначають електричні властивості матеріалу. У поточній роботі ця проблема буде вирішуватися в два етапи.

На першому етапі на основі теорії функціоналу густини (DFT) проводиться розрахунок з перших принципів енергетичних характеристик напівпровідника: енергетичного спектра, електронної

(або діркової) хвильової функції та потенціальної енергії в кристалічній решітці. Зазвичай передбачається, що наведені вище характеристики описують стан кристала при $T = 0$ К. У цій статті буде запропоновано метод розрахунку цих характеристик напівпровідника сфалериту при наперед заданій температурі. На основі цього методу будуть розраховані параметри розсіювання носіїв заряду (електронів і важких дірок) на різних точкових дефектах кристала при заданій температурі. На другому етапі методом суперкомірки визначають енергії іонізації різного роду дефектів, спричинених введенням домішок хлору та міді в телурид кадмію. Знаючи ці енергії іонізації та параметри розсіювання носіїв заряду, можна розрахувати рівень Фермі та, у свою чергу, кінетичні коефіцієнти CdTe. Слід зазначити, що в літературі є ряд робіт, присвячених явищам переносу в напівпровідниках, зокрема в CdTe [8], які базуються на *ab initio* розрахунках [9-13]. Проте в цих роботах зв'язок між структурою дефекту та кінетичними властивостями не вказано.

I. Розрахунок температурних залежностей хвильової функції та кристалічного потенціалу

При розгляді явищ переносу в телуриді кадмію використовувалися близькодючі моделі розсіювання носіїв заряду [8, 14-16]. Ці близькодючі моделі розсіювання містять кілька констант розсіювання як параметри, які, у свою чергу, потребують розрахунку хвильової функції зони провідності та валентної зони та самоузгодженого кристалічного потенціалу. Для

$$E_g(x, T) = -0.302 + 1.93x - 0.81x^2 + 0.832x^3 + 5.35 \times 10^{-4}T(1 - 2x) \quad (1)$$

Використовуючи цей підхід, були отримані наступні значення фактора α (цей параметр визначає суміш традиційних обмінних кореляційних потенціалів GGA для Cd і Te, псевдопотенціалів [20, 21] і обмінного потенціалу Хартрі-Фока [22]) для ідеальної елементарної комірки (структура сфалериту) телуриду кадмію: $\alpha = 0,397$ відповідає $T = 0$ K, $\alpha = 0,288$ відповідає $T = 300$ K. При цьому отримано хвильові функції електронів у зоні провідності і валентній зоні та кристалічний потенціал при температурах 0 K та 300 K.

Відповідно були визначені такі константи розсіювання для електронів і важких дірок, а саме:

1) Константи розсіювання для взаємодії носія заряду з полярним оптичним (РО) фононом, взаємодії носія заряду з п'єзоакустичним (РАС) фононом і взаємодії носія заряду з п'єзооптичним (РОР) фононом

$$A_{PO} = A_{PAC} = A_{POR} = \int \psi^*(R^2 - r^2)\psi dr \quad (2)$$

2) d_0 – константа оптичного потенціалу деформації, яку обирають рівною максимальному значенню серед трьох констант потенціалу потенціалу деформації, які відповідають одній поздовжній і двом поперечним гілкам оптичних коливань решітки.:

$$d_{0v} = a_0 \int \psi^* \varepsilon_v \cdot V \psi dr, \quad v = 1,2,3; \quad (3)$$

де область інтегрування така ж, як і у випадку РО розсіювання; ε_v – унітарний контраваріантний вектор поляризації оптичних коливань; вектор V виражається через похідні самоузгодженої потенціальної енергії електрона за координатами атомів елементарної

обчислення цих вищезазначених констант використовувався метод розрахунку енергетичного спектра електронів і кристалічного потенціалу, представлений у [17,18]. Це дозволило виділити фізичні розв'язки рівняння Шредінгера із множини математичних розв'язків рівняння Шредінгера за наступним критерієм вибору фізичних розв'язків рівняння Шредінгера, а саме: при заданій температурі теоретична ширина забороненої зони повинна збігатися з її експериментальним значенням, яке було визначено з експериментального виразу для твердого розчину $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [19]:

комірки [15].

3) E_{AC} – константа акустичного потенціалу деформації, яку вибрали рівною максимальному значенню серед трьох констант акустичного потенціалу деформації, що відповідають одній поздовжній і двом поперечним гілкам акустичних коливань решітки:

$$\begin{aligned} E_{AC\parallel} &= -(-I_1/4 + I_2/2 + I_3/2); \\ E_{AC1\perp} &= -(-I_1/4 + I_2/4 + I_3/2); \\ E_{AC2\perp} &= -(-I_1/2 + I_2/2 + I_3/4); \end{aligned} \quad (4)$$

де $I_1 = \int \psi^* V_1' \psi dr'$; $I_2 = \int \psi^* V_2' \psi dr'$; $I_3 = \int \psi^* V_3' \psi dr'$; V_1' ; V_2' ; V_3' – проекції вектора V в косокутній системі координат, утвореній примітивними векторами структури цинкової обманки;

4) Константа розсіювання на іонізованих домішках:

$$A_{II} = \int_{\Omega} \psi^* \frac{1}{r} \psi^* dr \quad (5)$$

Слід зазначити, що в (2)-(5) інтегрування здійснюється за методом, запропонованим у [17]. Формули (2) - (5) показують, що згадані вище константи розсіювання виражаються через інтеграли по хвильовій функції Ψ і

кристалічному потенціалу U . Розрахунок цих інтегралів проводився на основі тривимірної В-сплайн-інтерполяції та методу скінченних зміщень [23]. Залежність Ψ і U від температури зумовлює температурну залежність констант розсіювання. Припускаючи найпростішу, лінійну, температурну залежність, можна розрахувати температурні залежності констант розсіювання важких дірок і електронів:

$$A_{POhh} = (12.2 + 1.84 \times 10^{-3}T) \times 10^{-20}m^2, \quad A_{POe} = (12.24 + 2.088 \times 10^{-4}T) \times 10^{-20}m^2, \quad (6a)$$

$$d_{0hh} = -43.1 - 0.018T eV, \quad d_{0e} = -20.93 - 4.053 \times 10^{-3}T eV \quad (6b)$$

$$E_{AChh} = -3.07 - 2.28 \times 10^{-3}T eV, \quad E_{ACe} = -2.423 - 4.628 \times 10^{-4}T eV \quad (6c)$$

$$A_{IIhh} = (0.442 - 8.90 \times 10^{-6}T) \times 10^{10}m^{-1}, \quad A_{IIe} = (0.4794 - 7.405 \times 10^{-6}T) \times 10^{10}m^{-1} \quad (6d)$$

Використовуючи ці співвідношення, можна розрахувати температурні залежності ймовірностей переходів електронів і, у свою чергу, кінетичних коефіцієнтів телуриду кадмію.

Зауважимо, що для розрахунку рухливості важких дірок використано температурну залежність ефективної маси важкої дірки, яка була визначена в [17]. Ця температурна залежність має вигляд:

$$m_{hh} = (0.214 + 9.902 \times 10^{-5}T)m_0 \quad (7)$$

Можна відзначити якісну подібність виразу (7) до аналогічного виразу для $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x \sim 0,2$), отриманого підгонкою до експериментальних даних [24].

II. Визначення температурних залежностей енергій іонізації різних видів домішкових дефектів

У запропонованому дослідженні вивчалися акцепторні дефекти, спричинені введенням домішки

міді, а саме: Cu_{Cd} , $V_{Te} - Cu_{Cd}$, $Cu_{Cd} - Te_{Cd}$, $Cu_{Cd} - V_{Cd}$. Дослідження енергетичного спектру дефектної структури телуриду кадмію проводили в рамках методу суперкомірки на основі коду ABINIT: Cu_{Cd} – суперкомірка Cd_7Te_8Cu ($1 \times 1 \times 2$ кубічна структура сфалерит); $V_{Te} - Cu_{Cd}$ – суперкомірка Cd_7Te_7Cu ($1 \times 1 \times 2$ кубічна структура сфалерит); $Cu_{Cd} - Te_{Cd}$ – суперкомірка $Cd_{14}Te_{17}Cu$ ($2 \times 1 \times 2$ кубічна структура сфалерит); $Cu_{Cd} - V_{Cd}$ – суперкомірка $Cd_{14}Te_{16}Cu$ ($2 \times 1 \times 2$ кубічна структура сфалерит). Далі були розглянуті донорні дефекти, викликані введенням домішки хлору, а саме: Cl_{Te} , $Cl_{Te} - Cd_{Te}$. Енергетичний спектр цих дефектних структур розраховано методом суперкомірки ($1 \times 1 \times 2$ кубічна структура сфалерит) на основі коду ABINIT: Cl_{Te} – суперкомірка Cd_8ClTe_7 ; $Cl_{Te} - Cd_{Te}$ – суперкомірка Cd_9ClTe_6 . Аналогічні розрахунки були проведені для ідеальної суперкомірки Cd_8Te_8 ($1 \times 1 \times 2$ кубічна структура сфалерит) і $Cd_{16}Te_{16}$ ($2 \times 1 \times 2$ кубічна структура сфалерит). При цьому для ідеальних суперкомірок були отримані наступні значення параметра α : Cd_8Te_8 – $\alpha = 0.09$ відповідає $T = 0$ К, $\alpha = 0.0182$ відповідає $T = 300$ К; $Cd_{16}Te_{16}$ – $\alpha = 0.076$ відповідає

Таблиця 1.

Енергетичний спектр ідеальної та дефектної суперкомірки.

1×1×2 кубічна структура сфалерит					
T=0, E _g =1.65 eV, α=0.09			T=300 K, E _g =1.48 eV, α=0.0182		
Рівень енергії ідеального Cd ₈ Te ₈ , eV	Енергетичні рівні дефекту, eV	Енергія іонізації, eV	Рівень енергії ідеального Cd ₈ Te ₈ , eV	Енергетичні рівні дефекту, eV	Енергія іонізації, eV
E _c - 1×(4.194) (0) E _v - 2×(2.541) (2)*	Cu _{Cd} 1×(3.946) (0) 1×(2.344) (1) 1×(2.344) (2)	При T=0 p- тип. При T ≥ 0 ΔE _A = 1.405	E _c - 1×(4.108) (0) E _v - 2×(2.620) (2)	Cu _{Cd} 1×(3.858) (0) 1×(2.463) (1) 1×(2.463) (2)	ΔE _A = 1.238
E _c - 1×(4.194) (0) E _v - 2×(2.541) (2)	V _{Te} - Cu _{Cd} 1×(4.017) (0) 1×(2.226) (1) 1×(1.910) (2)	При T=0 p- тип. При T ≥ 0 ΔE _A = 1.476	E _c - 1×(4.108) (0) E _v - 2×(2.620) (2)	V _{Te} - Cu _{Cd} 1×(3.990) (0) 1×(2.214) (1) 1×(2.054) (2)	ΔE _A = 1.370
E _c - 1×(4.194) (0) E _v - 2×(2.541) (2)	Cl _{Te} 1×(5.073) (0) 1×(3.637) (1) 2×(2.394) (2)	ΔE _D = 0.557	E _c - 1×(4.108) (0) E _v - 2×(2.620) (2)	Cl _{Te} 1×(5.070) (0) 1×(3.569) (1) 2×(2.459) (2)	ΔE _D = 0.539
E _c - 1×(4.194) (0) E _v - 2×(2.541) (2)	Cl _{Te} -Cd _{Te} 1×(4.219) (0) 1×(4.177) (1) 1×(4.177) (2)	ΔE _D =0.017	E _c - 1×(4.108) (0) E _v - 2×(2.620) (2)	Cl _{Te} -Cd _{Te} 1×(4.211) (0) 1×(4.148) (1) 1×(4.148) (2)	ΔE _D = -0.040
2×1×2 кубічна структура сфалерит					
T=0, E _g =1.65 eV, α=0.076			T=300 K, E _g =1.48 eV, α=0.00571		
Рівень енергії ідеального Cd ₁₆ Te ₁₆ , eV	Енергетичні рівні дефекту, eV	Енергія іонізації, eV	Рівень енергії ідеального Cd ₁₆ Te ₁₆ , eV	Енергетичні рівні дефекту, eV	Енергія іонізації, eV
E _c - 1×(4.130) (0) E _v - 2×(2.478) (2)	Cu _{Cd} - V _{Cd} 1×(2.967) (0) 1×(2.360) (1) 1×(1.752) (2)	При T=0 p- type. При T ≥ 0 ΔE _A = 0.489	E _c - 1×(4.046) (0) E _v - 2×(2.558) (2)	Cu _{Cd} - V _{Cd} 1×(2.881) (0) 1×(2.323) (1) 1×(1.722) (2)	ΔE _A = 0.323
E _c - 1×(4.130) (0) E _v - 2×(2.478) (2)	Cu _{Cd} - Te _{Cd} 1×(3.085) (0) 1×(3.077) (0) 1×(1.845) (2)	ΔE _A = 0.599	E _c - 1×(4.046) (0) E _v - 2×(2.558) (2)	Cu _{Cd} - Te _{Cd} 1×(3.012) (0) 1×(3.005) (0) 1×(1.855) (2)	ΔE _A = 0.447

* Запис 2×(2,541) (2) означає, що існує 2-кратний вироджений рівень енергії з числом заповнення, рівним 2.

$T = 0$ К, $\alpha = 0.00571$ відповідає $T = 300$ К. Розрахункові енергетичні спектри суперкомірок представлені в Таблиці 1.

Наступний етап розрахунків полягає у встановленні температурної залежності енергії іонізації різних типів дефектів. Для цього використовувався метод, представлений у [17]. Після цього, припускаючи лінійну залежність, отримуємо температурні залежності енергії іонізації дефекту:

$$Cu_{Cd}: \Delta E_A = 1.405 - 5.567 \times 10^{-4} T, \quad (8a)$$

$$V_{Te} - Cu_{Cd}: \Delta E_A = 1.476 - 3.533 \times 10^{-4} T, \quad (8b)$$

$$Cu_{Cd} - Te_{Cd}: \Delta E_A = 0.599 - 5.067 \times 10^{-4} T, \quad (8c)$$

$$Cu_{Cd} - V_{Cd}: \Delta E_A = 0.489 - 5.533 \times 10^{-4} T, \quad (8d)$$

$$Cl_{Te}: \Delta E_D = 0.557 - 6 \times 10^{-5} T, \quad (8e)$$

$$Cl_{Te} - Cd_{Te}: \Delta E_D = 0.017 - 1.9 \times 10^{-4} T, \quad (8f)$$

Слід зазначити, що лише для одного типу досліджуваних дефектів дискретний рівень дефекту зливається із зоною провідності, а саме: $Cl_{Te} - Cd_{Te}$ при $T = 89$ К. Для інших типів дефектів з підвищенням температури відбувається лише зменшення енергії іонізації без злиття із зоною провідності.

III. Обговорення

У розрахунках кінетичних властивостей враховувалися лише дефекти з найменшою енергією іонізації, оскільки вони роблять домінуючий внесок у явища переносу. Як видно з рівнянь (8a)-(8f), для легованого міддю CdTe такий дефект є $Cu_{Cd} - V_{Cd}$, тоді як для легованого хлором CdTe це дефектний комплекс $Cl_{Te} - Cd_{Te}$.

Проведено порівняння теоретичних температурних залежностей рухливості важких дірок з експериментальними даними, наведеними в [25]. Параметри телуриду кадмію, використані для розрахунку, представлені в [17]. Тому для телуриду кадмію, легованого міддю, рівень Фермі визначається рівнянням електронейтральності:

$$p - n = N_A / \{1 + 2 \exp[(E_A - F)/(k_B T)]\}, \quad (9)$$

де N_A – концентрація домішки міді і рівень дефекту при заданій температурі вибирають відповідно до (8d).

Розрахунок температурних залежностей

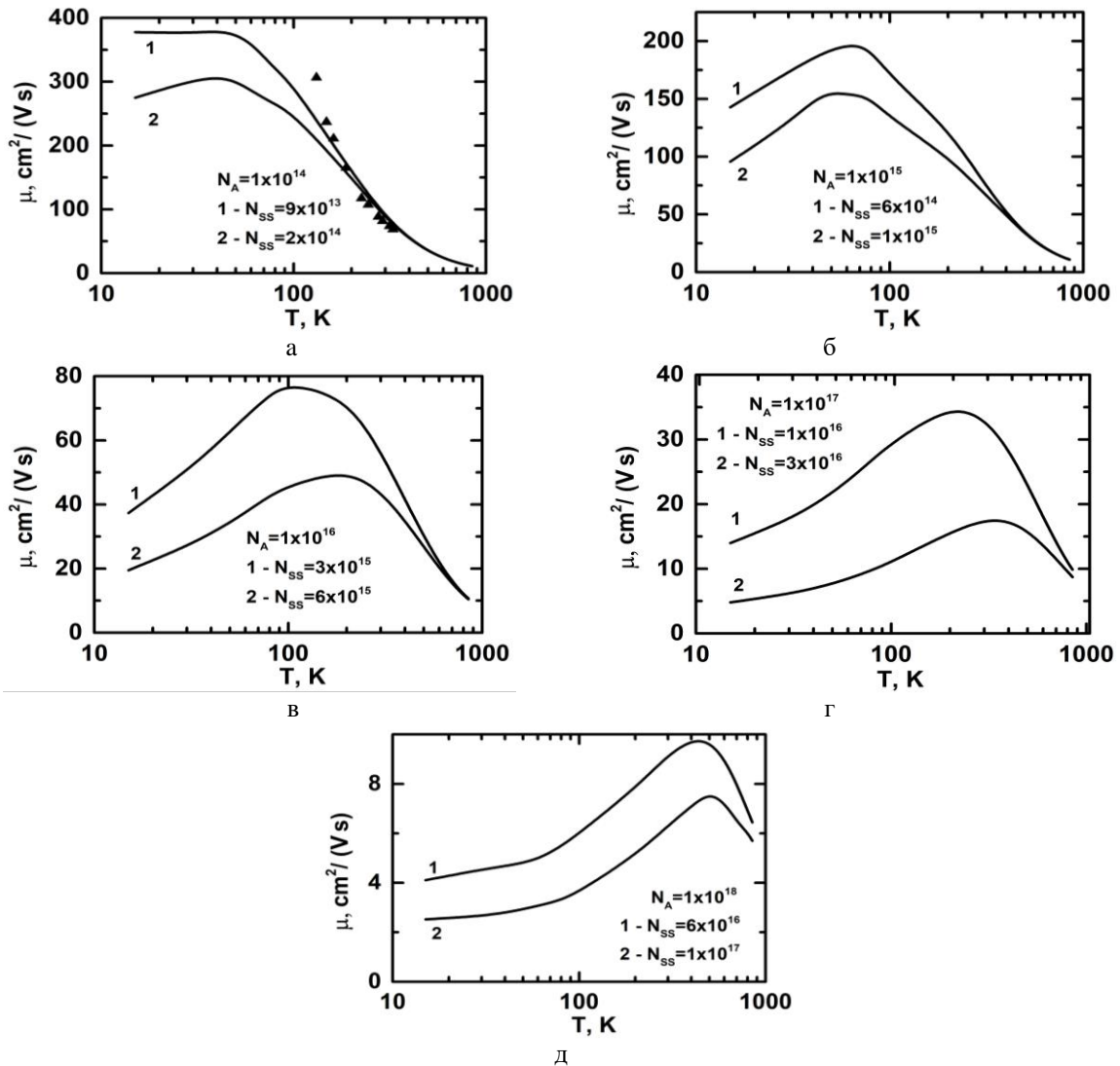


Рис. 1. – Температурні залежності рухливості важких дірок у кристалах телуриду кадмію з різною концентрацією дефектів. а – $N_A = 1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$; б – $N_A = 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$; в – $N_A = 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$; г – $N_A = 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$; д – $N_A = 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

рухливості важкої дірки проводився на основі близькодійючих моделей розсіяння [14,15,17] в рамках точного розв'язку кінетичного рівняння Больцмана [26].

Розраховано температурні залежності рухливості важких дірок у кристалах телуриду кадмію з концентрацією домішки міді $1 \times 10^{14} \div 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Результати розрахунку представлені на Рис.1. Для кожного значення концентрації міді N_A були обрані такі значення концентрації центрів статичної деформації N_{SS} , які дозволяли б охопити всі можливі значення рухливості важких дірок при низьких температурах. Порівняння теоретичних кривих з експериментальними даними проводилось лише для концентрації акцепторних дефектів $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (див. Рис. 1а). Видно, що теоретична крива досить добре узгоджується з експериментальними даними. На жаль, експериментальних даних для інших значень концентрації домішки міді в літературі немає.

Для важких дірок порівнювалися теоретичні криві, отримані за допомогою двох конкуруючих

підходів: близькодійючі моделі розсіяння і далекодійючі моделі розсіяння. Результати розрахунків представлені на Рис. 2. Штрихові лінії 1 і 2 – результати розрахунку залежності $\mu(T)$, отримані в наближенні часу релаксації за далекодійючими моделями розсіяння: крива 2 описує високотемпературну область ($\hbar\omega \ll k_B T$, ω – частота оптичних коливань, крива 1 описує область низьких температур ($\hbar\omega \gg k_B T$). Стосовно кривих 1 і 2 слід зробити наступне зауваження. Для телуриду кадмію температура Дебая $\theta_D = 239 \text{ К}$. Отже, відповідно до наведених нерівностей область низьких температур буде визначатися умовою $T < 24 \text{ К}$, а область високих температур – умовою $T > 2400 \text{ К}$. Як видно з рис. 2(а), експериментальні точки потрапляють в область, де $T \sim \theta_D$, тобто де застосування наближення часу релаксації (пружне розсіювання) є некоректним. З іншого боку, близькодійючі моделі розсіяння важких дірок дозволяють описати непружне розсіювання, тому їх

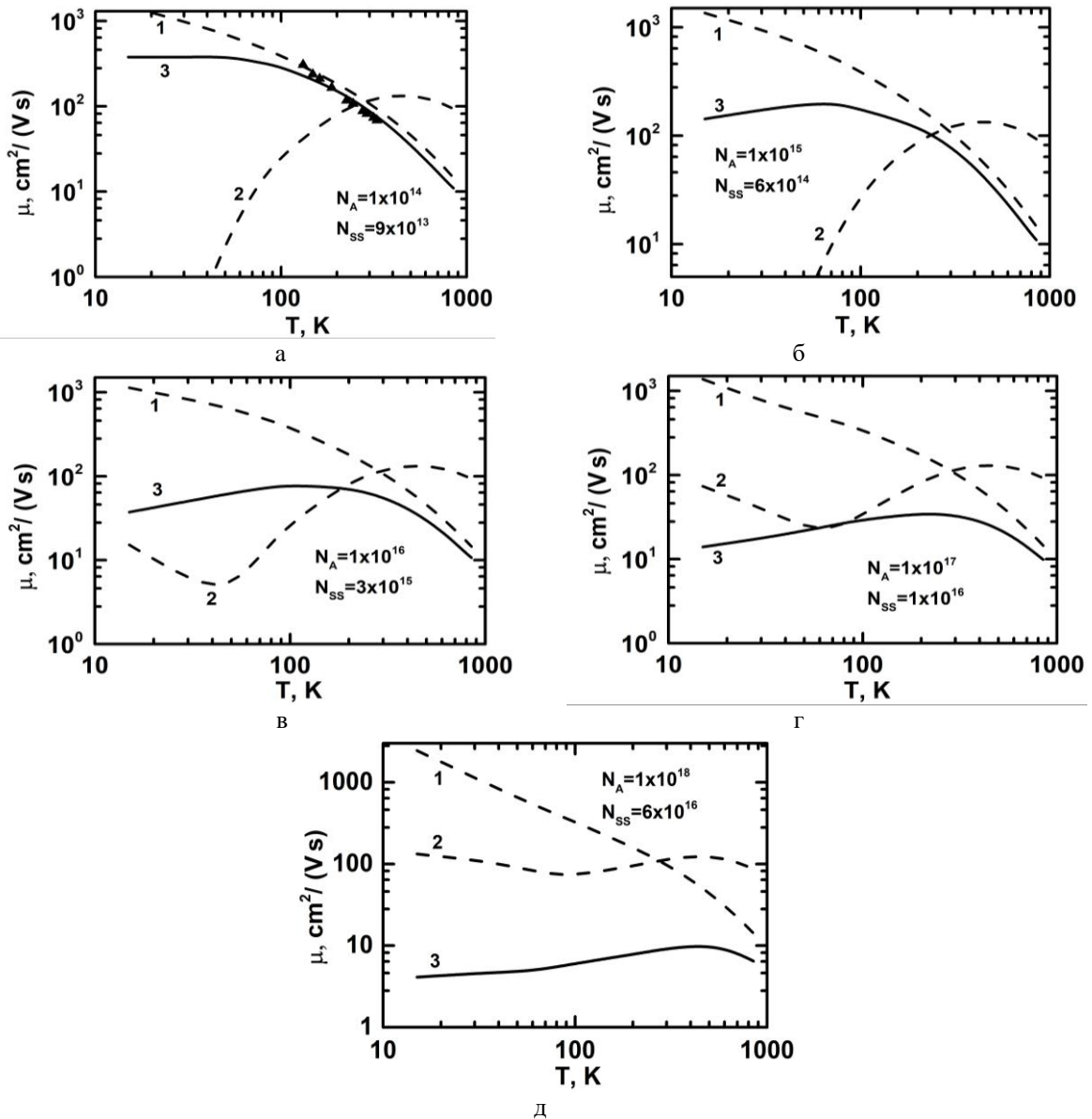


Рис. 2. – Залежності, що відповідають різним теоретичним підходам. 1, 2 – далекодійючі моделі розсіяння (наближення часу релаксації); 3– близько- діючі моделі розсіяння.

застосування в цьому діапазоні температур є правильним. Крім того, крива 3 суттєво відрізняється якісно та кількісно від кривих 1 і 2. Враховуючи збіг кривої 3 з експериментом, можна стверджувати, що близькодійучі моделі розсіяння дають більш адекватний опис фізичної реальності, ніж далекодійучі моделі.

Розраховані на основі запропонованого методу залежності фактора Холла важкої дірки від температури представлені на Рис. 3. Видно, що ці

залежності мають мінімуми, які розташовані наступним чином – чим більша концентрація домішок міді, тим вище температура мінімуму.

Теоретичні розрахунки порівнювали з експериментальними даними для легованого хлором CdTe [27]. Як видно з (8e)-(8f), дефект з мінімальною енергією іонізації є дефектним комплексом Cl_{Te} – Cd_{Te}. Враховуючи злиття рівня цього дефекту із зоною провідності, рівняння електронейтральності для рівня Фермі можна записати у вигляді:

$$n - p = N_D / \left[1 + 2 \exp\left(\frac{F - E_D}{k_B T}\right) \right] - \text{до злиття рівня дефекту}; \quad (9a)$$

$$n - p = N_D - \text{після злиття рівня дефекту}, \quad (9b)$$

де N_D – концентрація хлору, а рівень дефекту E_D при заданій температурі вибирається відповідно до (8f).

Як і у випадку важких дірок, температурні залежності рухливості електронів були розраховані на основі близькодійучих моделей розсіяння [14,15,17] в рамках точного розв'язку кінетичного рівняння Больцмана [26].

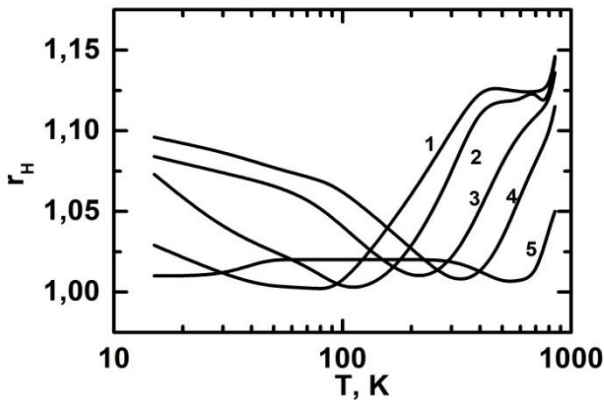


Рис.3. Залежність фактора Холла важких дірок від температури в кристалах телуриду кадмію з різною концентрацією міді. 1 – $N_A=1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$; 2 – $N_A=1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$; 3 – $N_A=1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$; 4 – $N_A=1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$; 5 – $N_A=1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

Для зразків, легованих хлором, розраховано теоретичні температурні залежності рухливості

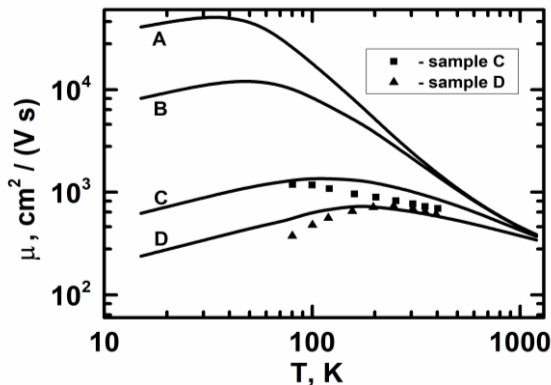


Рис. 4. – Температурні залежності рухливості електронів у легованому хлором CdTe. Експериментальні дані – [27].

електронів для таких концентрацій дефектів (див. Рис. 4): зразок А – $N_D=5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, $N_{SS}=1.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$; зразок В – $N_D=5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, $N_{SS}=6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$; зразок С – $N_D=5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $N_{SS}=8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$; зразок D – $N_D=5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $N_{SS}=1.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Як видно, теоретичні криві С і D досить добре узгоджуються з експериментальними даними при високій температурі та високій концентрації дефектів. На жаль, в літературі відсутні експериментальні дані для такого типу зразків при малих концентраціях дефектів.

Вищевказаний метод розрахунку дозволяє отримати температурну залежність фактора Холла електрона для зразків, легованих хлором (див. Рис. 5). Ці залежності мають мінімуми, що відповідають температурі, за якої відбувається перехід від механізму SS-розсіювання до механізму PO-розсіювання. З рис. 5 видно, що чим вище концентрація дефектів, тим вище температура переходу.

Якщо порівняти теоретичні криві, отримані вищевказаним методом, з теоретичними кривими, отриманими в наближенні часу релаксації (див. рис. ба-д), можна побачити, що наближення часу релаксації дає теоретичні криві, які набагато менш узгоджуються з експериментом (крива 1 відповідає низьким температурам, а крива 2 – високим температурам у наближенні часу релаксації),

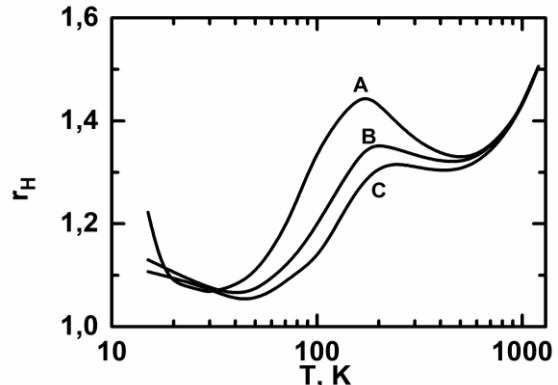


Рис. 5. – Температурна залежність фактора Холла електрона в n-CdTe.

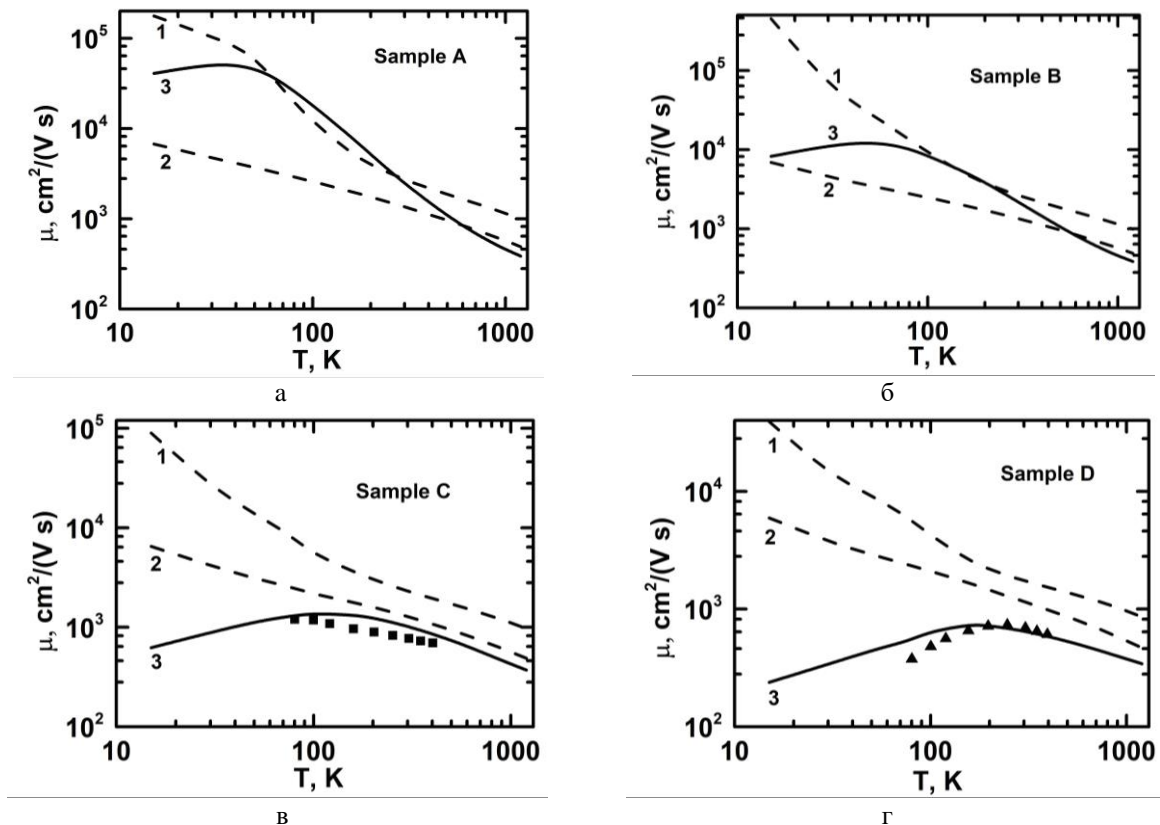


Рис. 6. – Порівняння теоретичних кривих, отриманих в рамках далекодіючих (криві 1 і 2) та близькодіючих моделей (крива 3) розсіяння зразків, легованих хлором.

особливо в області високих концентрацій дефектів. Це свідчить про те, що запропонований у статті метод більш адекватно описує дефектну структуру кристалів та їх кінетичні властивості.

Висновок

Автором розглянуто нову схему розрахунку енергетичного спектру, хвильової функції та потенціальної енергії електрона в кристалі при заданій

температурі. На основі цього визначено температурні залежності енергій іонізації домішкових (Cu і Cl) дефектів різного типу, а також температурні залежності кінетичних коефіцієнтів. Слід зазначити, що запропонована методика розрахунку може бути застосована до всіх домішкових напівпровідників зі структурою сфалериту.

Малик О.П. – доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] I. Sankin, D. Krasikov, *Kinetic simulations of Cu doping in chlorinated CdSeTe PV absorbers*, Phys. Status Solidi A, 215, 1800887 (2019); <https://doi.org/10.1002/pssa.201800887>.
- [2] Su-Huai Wei, S. B. Zhang, *Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: the case of CdTe*, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 66, 155211 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.155211>.
- [3] Jie Ma, Su-Huai Wei, T. A. Gessert, Ken K. Chin, *Carrier density and compensation in semiconductors with multiple dopants and multiple transition energy levels: Case of Cu impurities in CdTe*, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 83, 245207 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245207>.
- [4] Ji-Hui Yang, Wan-Jian Yin, Ji.-Sang. Park, Jie Ma, Su-Huai Wei, *Review on first-principles study of defect properties of CdTe as a solar cell absorber*. Semicond. Sci. Technol., 31, 083002 (2016); <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/8/083002>.
- [5] D. Krasikov, A. Knizhnik, B. Potapkin, S. Selezneva, T. Sommerer, *First-principles-based analysis of the influence of Cu on CdTe electronic properties*, Thin Solid Films 535, 322 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.027>.
- [6] W. Orellana, E. Menendez-Proupin, M. A. Flores, *Energetics and electronic properties of interstitial chlorine in CdTe*, Phys. Status Solidi B, 256, 1800219 (2019); <https://doi.org/10.1002/pssb.201800219>.
- [7] I. Sankin, D. Krasikov, *Defect interactions and the role of complexes in the CdTe solar cell absorber*, J. Mater. Chem. A 5, 3503 (2017); <https://doi.org/10.1039/C6TA09155E>.

- [8] O.P. Malyk, *The local inelastic electron–polar optical phonon interaction in mercury telluride*, Comput. Mater. Sci., 33/1-3, 153 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2004.12.052>.
- [9] K. Kaasbjerg, K.S. Thygesen, K.W. Jacobsen, *Phonon-limited mobility in n-type single-layer MoS₂ from first principles*, Phys. Rev. B, 85, 115317 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.115317>.
- [10] O. Restrepo, K. Varga, S. Pantelides, *First-principles calculations of electron mobilities in silicon: phonon and Coulomb scattering*, Appl. Phys. Lett., 94, 212103 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3147189>.
- [11] O.D. Restrepo, K.E. Krymowski, J. Goldberger, W. A Windl, *A first principles method to simulate electron mobilities in 2D materials*, New J. Phys. 16, 105009 (2014); <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/10/105009>.
- [12] X. Li, J.T. Mullen, Z. Jin, K.M. Borysenko, M. Buongiorno Nardelli, K.W. Kim, *Intrinsic electrical transport properties of monolayer silicene and MoS₂ from first principles*, Phys. Rev. B 87, 115418 (2013); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115418>.
- [13] Wu. Li, *Electrical transport limited by electron-phonon coupling from Boltzmann transport equation: An ab initio study of Si, Al, and MoS₂*, Phys. Rev. B 92, 075405 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.075405>.
- [14] O.P. Malyk, S.V. Syrotyuk, *Local electron interaction with point defects in sphalerite zinc selenide: calculation from first principles*, Journal of Electron. Mater. 47, 4212 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6068-1>.
- [15] O.P. Malyk, *Prediction of the kinetic properties of sphalerite CdSe_xTe_{1-x} (0.1 ≤ x ≤ 0.5) solid solution: an ab initio approach*, Journal of Electron. Mater. 49, 3080 (2020); <https://doi.org/10.1007/s11664-020-07982-6>.
- [16] O.P. Malyk, *Electron scattering on the short-range potential of the crystal lattice defects in ZnO*, Can. J. Phys. 92, 1372 (2014); <https://doi.org/10.1139/cjp-2013-0075>.
- [17] O.P. Malyk, S.V. Syrotyuk, *Heavy hole scattering on intrinsic acceptor defects in cadmium telluride: calculation from the first principles*, Physics and Chemistry of Solid State. 23 (1), 89 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.89-95>.
- [18] O.P. Malyk. *Calculation of the electron wave function and crystal potential in a sphalerite semiconductor at a given temperature*, Journal of nano- and electronic physics. 14, 05007 (2022); [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(5\).05007](https://doi.org/10.21272/jnep.14(5).05007).
- [19] G.L. Hansen, J.L. Schmit, T.N. Casselman, *Energy gap versus alloy composition and temperature in Hg_{1-x}Cd_xTe*, J. Appl. Phys. 53, 7099 (1982); <https://doi.org/10.1063/1.330018>.
- [20] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, G.E. Matthews, *A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I: atompaw for generating atom-centered functions*, Computer Phys. Comm., 135, 329 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(00\)00244-7](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(00)00244-7).
- [21] A.R. Tackett, N.A.W. Holzwarth, G.E. Matthews, *A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part II: pwpaw for periodic solids in a plane wave basis*, Computer Phys. Comm. 135, 348 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(00\)00241-1](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(00)00241-1).
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [23] C. de Boor, *A Practical Guide to Splines*, (Springer-Verlag, New York, 1978).
- [24] O.P. Malyk, *Electron scattering in Cd_xHg_{1-x}Te at high temperature*, Ukr. J. Phys., 35, 1374 (1990).
- [25] S. Yamada, *On the electrical and optical properties of p-type cadmium telluride crystals*, J. Phys. Soc. Jpn. 15, 1940 (1960); <https://doi.org/10.1143/JPSJ.15.1940>.
- [26] O.P. Malyk, *Nonelastic charge carrier scattering in mercury telluride*. J. Alloys Compd. 371/1-2, 146 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.07.033>.
- [27] N.V. Agrinskaja, M.V. Alekseenko, O. A. Matveev, *On the mechanism of carrier scattering in chlorine-doped cadmium telluride crystals*, Fiz. Tech. Poluprovod. 5, 1029 (1981).

O. P. Malyk

Transport phenomena in CdTe:Cl and CdTe:Cu - calculation from the first principles

Semiconductor Electronics Department, Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine. omalyk@ukr.net

In the presented article the method of determining the energy spectrum, the wave function of the charge carrier and the crystal potential in CdTe at an arbitrarily given temperature is considered. Using this approach within the framework of the supercell method the temperature dependences of the ionization energies of various types of defects caused by the introduction of chlorine and copper impurities in cadmium telluride are calculated. Also the offered method allows to define the temperature dependence of the optical and acoustic deformation potentials and as well as the dependence on the temperature the charge carrier's scattering parameters on ionized impurities, polar optical, piezooptic and piezoacoustic phonons. Within the framework of short-range scattering models the temperature dependences of the charge carrier's mobility and Hall factor are considered.

Keywords: Transport phenomena, Crystal defects, CdTe, Ab initio calculation.

Т.М. Мазур¹, М.П. Мазур¹, І.В. Вакалюк²

Сонячні елементи на основі тонких плівок CdTe (II частина)

¹Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна,
tetiana.mazur@nung.edu.ua

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна

У роботі проведено дослідження щодо використання напівпровідникових сонячних елементів (СЕ) на основі тонкоплівкового телуриду кадмію (CdTe) в сучасній енергетиці. Проаналізовано переваги та недоліки використання СЕ на основі тонких плівок CdTe, а також приведено аргументи на користь впровадження технологій масового виробництва CdTe сонячних модулів, які можуть конкурувати з кремнієвими аналогами за компромісних значень ефективності та вартості. Описано фізико-хімічні властивості бінарної системи Cd-Te та вказано зв'язок між фізичними, хімічними, електричними та оптичними властивостями CdTe, що робить його привабливим для використання у тонкоплівкових СЕ. Особлива увага приділяється дослідженню фоточутливості, яка є важливим параметром у визначенні фотопровідності, та обговорюються переваги і недоліки фоточутливості плівок CdTe. Розглянуто тонкоплівкові гетероструктури (ГС) CdTe, які є важливими компонентами сучасних сонячних батарей, та описуються їх основні переваги та недоліки. Аргументується, що прості способи виготовлення та формування ГС, які не потребують складного та дорогого обладнання, є важливою перевагою технології СЕ на основі CdTe.

Ключові слова: сонячні елементи, тонкі плівки, CdTe, фоточутливість, гетероструктури.

Подано до редакції 14.06.2022; прийнято до друку 9.03.2023.

Зміст

Вступ

1. Вимоги до застосування CdTe у якості тонкоплівкових сонячних елементів
2. Фізико-хімічні властивості бінарної системи Cd-Te
3. Електричні та оптичні характеристики CdTe
4. Фоточутливість плівок CdTe
5. Тонкоплівкові гетероструктури CdTe в сонячній енергетиці

Висновки

Вступ

Сонячні елементи (СЕ) на основі тонких плівок CdTe – це тип фотоелектричних сонячних панелей, в яких активним матеріалом для перетворення сонячної енергії в електричну є кадмій-телурова тонка плівка. CdTe має високу ефективність перетворення сонячної енергії та низьку вартість виробництва. Він також має добру стійкість до корозії та деградації, що дозволяє

використовувати його в різних кліматичних умовах. CdTe – це напівпровідник з енергетичною шириною забороненої зони близької до оптимальної для поглинання сонячного світла та гарною електропровідністю. Саме тому CdTe вважається одним з найбільш перспективних напівпровідників для тонкоплівкової сонячної енергетики.

Технологія виготовлення тонкоплівкових СЕ на основі CdTe має багато переваг порівняно з

традиційними кремнієвими пластинами, так як CdTe є напівпровідником, що ефективно поглинає оптичне випромінювання з оптимальними параметрами для СЕ. Виготовлення тонкоплівкового CdTe не потребує складної мікроелектронної технології, що робить її більш продуктивною та менш вартісною. Це пояснюється не тільки мікронною товщиною поглинаючого шару, але й низькою вартістю основи, на яку наноситься матеріал, яка зазвичай є склом, полімерною плівкою або металеву фольгою. Крім того, тонкоплівковий ГС на основі CdTe є перспективною технологією для виготовлення СЕ.

У польових випробуваннях СЕ на основі CdTe продемонстрували продуктивність 17%, що можна порівняти з кремнієвими панелями. За заявою компанії First Solar, вони зможуть досягти ефективності 24% за два роки та 19% в реальних умовах за три роки [1]. Крім того, завдяки технології осадження з парової фази, тонкі панелі First Solar виготовляються простіше – весь процес, від прозорого скла до кінцевого продукту, займає всього 3,5 години, тоді як на виготовлення кремнієвого елемента йде два дні [1].

I. Вимоги до застосування CdTe у якості тонкоплівкових сонячних елементів

СЕ на основі тонких плівок CdTe мають кілька переваг порівняно з традиційними кристалічними сонячними панелями [2]. Зокрема, вони мають вищу ефективність перетворення енергії: СЕ на основі CdTe можуть мати ефективність до 22%, що є значно вищою за ефективність традиційних кристалічних сонячних панелей [2, 3]. Також для них характерна більша стійкість до високих температур: тонкі плівки CdTe можуть працювати при високих температурах без значного падіння ефективності. А краща робота при незначному освітленні забезпечує СЕ на основі тонких плівок CdTe здатністю генерувати електричний струм при низькому рівні освітлення, що робить їх ефективними при похмурій погоді, або в затінених місцях [4].

Однак, СЕ на основі тонких плівок CdTe мають і деякі недоліки, такі як високі витрати на виробництво та меншу стійкість до ультрафіолетового випромінювання порівняно з кристалічними сонячними панелями [2,5].

Проте CdTe залишається одним з матеріалів, які використовуються для виготовлення тонкоплівкових сонячних елементів. Для того, щоб CdTe можна було використовувати у якості СЕ, необхідно виконувати певні вимоги. Однією з умов є чистота матеріалу, тобто для отримання високоефективних СЕ необхідно використовувати високочистий CdTe з мінімальною кількістю домішок. Важливою умовою є товщина плівки CdTe, яка має бути оптимальною для досягнення максимальної ефективності елемента. Зазвичай використовують плівки товщиною від 1 до 2 мкм. Для отримання напруги необхідно використовувати гетероперехід між CdTe та іншим

матеріалом, наприклад, міддю (Cu), забезпечуючи високу якість межі переходу. Важливо врахувати електричні властивості, зокрема оптимальну концентрацію електронів і дірок у CdTe, щоб забезпечити максимальну ефективність СЕ [6, 7]. Крім того, CdTe має бути стійким до дії вологості, температурних змін, ультрафіолетового випромінювання та механічних пошкоджень [6]. З точки зору виробництва СЕ, використання CdTe має бути економічно вигідним.

Дотримання цих вимог допомагає досягти максимальної ефективності СЕ на основі CdTe та знижує вартість їх виробництва.

II. Фізико-хімічні властивості бінарної системи Cd-Te

CdTe є унікальною серед сполук II–VI, таких як CdSe, ZnS і HgTe, тим, що має найбільший середній атомний номер, найнижчу температуру плавлення, найменшу негативну ентальпію утворення, найбільший параметр ґратки і найвищу йонність. В електронному вигляді кадмій телурид демонструє амфотерні напівпровідникові властивості, що робить можливим легування CdTe *n* і *p*-типу [8]. Всі ці фактори доповнюють його майже ідеальну оптичну ширину забороненої зони і коефіцієнт поглинання для наземних фотоелектричних пристроїв, що робить його достатньо легким для осадження та контролю у вигляді тонкої плівки. Основні фізико-хімічні властивості CdTe представлені у таблиці 1.1.

Кристалізація кадмію телуриду відбувається у структурі цинкової обманки. Область його існування є асиметричною. Стехіометричний CdTe має точку плавлення трохи нижчу за T_m . Для температур, менших за 1000 К, більша частина області гомогенності сполуки знаходиться на боці надлишку Cd, а для температур вище 1000 К – зміщується в бік Te [12]. Максимальна температура плавлення сполуки становить $T_m=1365$ К і відповідає нестехіометричному складу з надлишком телуру [10, 12].

Синтезу сполук II –VI сприяють великі негативні ентальпії утворення (ΔH_f) і, відповідно, низькі тиски парів (p_{sat}) з'єднань в порівнянні з їх складовими елементами: для CdTe $\Delta H_f = -22,4$ ккал / моль і p_{sat} (400 °C) = 10^{-5} Торр [13, 14].

Рівноважна реакція для твердого CdTe і парів Cd і Te₂ має вигляд



Як результат, осадження сполуки CdTe можливе за допомогою спільного випаровування з джерел елементів, прямої сублімації з джерела CdTe або перенесення пари з використанням газу-носія для захоплення та доставки парів Cd і Te₂ з елементарних або CdTe джерел. Конгруентна сублімація сполуки CdTe фіксує склад газової фази для осадження з джерела CdTe, а низький тиск пари CdTe полегшує відкладення однофазних твердих плівок в широкому діапазоні температур підкладки [12].

Парціальні тиски компонентів Cd і Te₂ пов'язані

між собою константою рівноваги реакції [15]:

$$K_p = P_{Cd}^2 P_{Te} \text{ or } K_p = P_{Cd} P_{Te}^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Температурні залежності констант рівноваги K_p за даними різних авторів дещо відрізняються [12, 15].

Згідно [16] зображено фазову діаграму системи Cd-Te при атмосферному тиску, яка відображає індивідуальні рівноваги пара-тверде тіло для окремих компонентів CdTe, Cd та Te у діапазоні температур від 100 до 600°C, який зазвичай використовується для виготовлення СЕ. Конгруентне випаровування CdTe спрощує методи осадження з парової фази, а порівняно високі тиски сублімації Cd і Te забезпечують однофазний склад при осадженні в вакуумі при температурах вище приблизно 300°C. Крім того, CdTe є стабільним продуктом катодного відновлення з розчинів, які містять іони Cd і Te, завдяки схожим потенціалам відновлення для Cd і Te та низькій розчинності CdTe [16, 17].

Фазова рівновага T - x системи CdTe при атмосферному тиску визначається кінцевими точками, що складаються з Cd ($x = 0$), Te ($x = 1$) і CdTe [16]. Температура плавлення CdTe є значно вищою, ніж для Cd ($T_m = 321^\circ\text{C}$) або Te ($T_m = 450^\circ\text{C}$), становлячи $T_m = 1092^\circ\text{C}$ [8,9]. Проекції T - x , які оточують стехіометричний склад CdTe, показують дуже вузьку симетричну область існування при $T < 500^\circ\text{C}$, що складає близько $\sim 10^{-6}$ ат.%. При більш високих температурах, область існування розширюється і стає асиметричною на стороні, збагаченою Cd, аж до 700°C , стаючи збагаченою Te

при більш високих температурах. Область існування та дефектна структура пов'язані з умовами приготування об'ємного матеріалу і були предметом багатьох досліджень [8, 18]. Нещодавні теоретичні дослідження щодо рівнів дефектів в CdTe розширили цю основу [8, 18]. На сьогодні передача об'ємних властивостей тонкій плівці CdTe залишається важливою темою досліджень.

Твердотільні властивості CdTe зумовлені його іонним зв'язком. За шкалою іонності Філіпса, CdTe має найбільше значення 0,717 серед сполук II-VI, що менше порогового значення Філіпса 0,785 для октаедричної координації [8]. Геометричні обчислення показують, що тетраедрична координація переважає в іонних бінарних сполуках, які мають відношення радіусів катіонів / аніонів між 0,225 і 0,732, тоді як октаедрична координація є кращою для відношення більше 0,732 [8, 15]. Відношення радіусів катіонів / аніонів в CdTe становить $r(\text{Cd}^{2+})/r(\text{Te}^{2-}) = 0,444$, що сприяє тетраедричній координації.

У твердих одноатомних речовинах тетраедрична координація атомів з чотирма найближчими сусідами і дванадцятьма наступними сусідами призводить до структури алмазу. У подвійних твердих речовинах ця координація відповідає структурам цинкової обманки і вюрцита. Твердий CdTe при атмосферному тиску має гранецентровану кубічну структуру цинкової обманки, де розмір елементарної комірки становить $6,481 \text{ \AA}$, а довжина зв'язку CdTe – $2,806 \text{ \AA}$ [9].

Телурид кадмію має дві можливі структури: сфалерит (S кубічна структура B3) та в'юрцит (W

Таблиця 1.1.

Основні фізико-хімічні властивості CdTe [9,10]

Найменування параметра, символ, розмірність	Числове значення
1	2
Тип ґратки	сфалерит
Просторова група	$T_d^2 - F\bar{4}3m$
Стала ґратки, a , 10^{-10} м	6,481 6,478
Cd-Te довжина зв'язку, Å	2,806
Густина, ρ , кг/м^3	$5,86 \cdot 10^3$
Температура плавлення, T_m , К	1365
Коефіцієнт термічного розширення, α , (300К)	$5,9 \times 10^{-6}/\text{K}$
Питома теплоємність, $C_{p,298,15}^0$, Дж/моль·К	50,2
Теплота утворення, $\Delta H_{f,298,15}^0$, 10^3 Дж/моль	100,5
Теплота плавлення, $\Delta H_{пл}$, 10^3 Дж/моль	44,4
Теплота сублімації, ΔH , 10^3 Дж/моль	181,95
Реакція сублімації	$\text{CdTe} \rightarrow \text{Cd} + 1/2\text{Te}_2$
Тиск сублімації p_{sat}	$\log(P/\text{бар}) = -10650/T(\text{K})$ $2,56 \log(T) + 15,80$
Стандартна ентропія, $S_{298,15}^0$, 10^3 Дж/моль К	98,61
Ентропія утворення, ΔS_f^0 , Дж/моль К	361,74 ($T = 874 \text{ K}$)
Зміна ентропії при плавленні, $\Delta S_{пл}$, Дж/моль К	32,53
Верхня межа енергії дисоціації, E , 10^3 Дж/моль	129,8
Теплопровідність, χ , Вт/см К	0,075
Коефіцієнт самодифузії атомів Cd, $D_{самод.}^{Cd}$	$2 \cdot 10^{-8}$ ($T = 1273 \text{ K}$)
Коефіцієнт самодифузії атомів Te, $D_{самод.}^{Te}$	$8,2 \cdot 10^{-11}$ ($T = 1073 \text{ K}$)
Температура Дебая, T_θ , К	200 ($T = 80 \text{ K}$)

гексагональна структура B4), з однаковою кількістю атомів у першій та другій координаційній сферах [8]. При кімнатній температурі та тиску 3,3-3,6 ГПа відбувається фазовий перехід у телурид кадмію зі структури сфалериту або в'юрциту до структури типу NaCl, який супроводжується раптовим зменшенням електропровідності [9].

Ширина забороненої зони CdTe зростає зі зменшенням температури ($E_g=1,5976-6,09 \cdot 10^{-4}T^2/(T+255)$ – [19], $E_g=1,622-3,5 \cdot 10^{-4}T-1,1 \cdot 10^{-7}T^2$ – [15], $E_g=1,65-5,35 \cdot 10^{-4}T$ – [8]). Величина спин-орбітального розщеплення валентної зони становить 0,9 еВ [10], 0,93 еВ [19].

Бінарна рівновага між Cd і Te виявляє лише один склад CdTe, який утворюється у співвідношенні Cd:Te = 50:50% і має евтектичний розчин біля рідкого Te [4]. При дослідженні фазового стану CdTe при високих температурах було виявлено асиметричне розширення однофазної області на боці Te за умови $T > 600^\circ\text{C}$. При 750°C відсутність Cd у сплаві становить 10^{18} см^{-3} , що відповідає дефіциту. Відстань між найближчими сусідами у структурі CdTe знаходиться на рівні 0,28 нм при 300 К. Холлівська рухливість електронів при 300 К складає до $n \leq 1050 \text{ см}^2/\text{Вс}$, а холлівська рухливість дірок при 300 К складає до $p \leq 100 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Енергія зв'язку екситонів складає 12 меВ, середня енергія фотона – 5,8 меВ [8, 20].

III. Електричні та оптичні характеристики CdTe

Об'ємні оптичні та електричні властивості CdTe залежать від структури електронних зон біля

максимуму валентної зони (МВЗ) та мінімуму зони провідності (МЗП). Для CdTe МВЗ та МЗП розташовані в одній точці Г в першій зоні Брілюена, що призводить до забороненої прямої зони ширини 1,5 еВ при 300К. Температурний коефіцієнт ширини забороненої зони для CdTe становить близько $-0,4 \text{ меВ/К}$, що призводить до мінімальної зміни при звичайних температурах СЕ. Форма зони навколо екстремумів визначає ефективну масу електронів у МЗП та дірок у МВЗ, а також контролює властивості перенесення носіїв заряду та міжзонну густину станів [21]. В таблиці 1.2 представлені основні оптичні та електричні властивості CdTe.

В порівнянні з іншими напівпровідниками, такими як кремній, CdTe має більшу діелектричну проникність в області інфрачервоного та видимого світла, що дозволяє йому пропускати більшу кількість світла та забезпечувати більш високу ефективність фотовольтаїчних панелей [2]. CdTe має добру абсорбцію в області інфрачервоного та видимого світла. Відбивання світла на поверхні CdTe залежить від його структури та довжини хвилі світла. Розсіювання світла в CdTe залежить від його дефектів та домішок і через їх наявність може бути великим, що знижує ефективність СЕ, виготовлених на основі CdTe [22]. Фотолюмінесценція CdTe відбувається, коли матеріал поглинає фотони та випромінює світло відповідної довжини хвилі.

Рухливість та концентрація носіїв заряду [23, 24], провідність матеріалу, енергія випромінювальних переходів [25] та інші електричні та оптичні властивості CdTe сильно залежать від його хімічного складу та дефектної структури кристала [26]. Цю структуру можна ефективно контролювати під час післяростової високотемпературної обробки.

Таблиця 1.2.

Оптичні та електричні характеристики CdTe [7,20,22]

Параметр	Значення	
Оптичний діапазон CdTe E_g (300K)	1,50eV \pm 0,01eV	
Оптичний діапазон. Сплав CdTe _{0.95} S _{0.05}	1,47eV \pm 0,01eV	
Температурна залежність dE_g/dT	-0,4меВ/К	
Електронна спорідненість	4,28eV	
Коефіцієнт поглинання (600 нм)	$>5 \times 10^5/\text{см}$	
Показник заломлення (600 нм)	~ 3	
Високочастотна діелектрична постійна $\epsilon(\infty)$	7,1	
Низькочастотна (статична) діелектрична проникність ϵ_s	9,65	
	10,9	
	11,0	
Ширина забороненої зони, E_g , eV	1,606 ($T = 4,2 \text{ K}$), 1,5 ($T = 300 \text{ K}$)	
m_e	0,096 m_0	
m_h	0,35 m_0	
μ_e	500–1000 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	
μ_h	50–80 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	
Власна концентрація вільних носіїв заряду, n , см^{-3}	$2,0 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^{14}$ ($T = 300 - 700 \text{ K}$)	
Холлівська рухливість	електронів μ_n , $10^{-3} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$	105
	дірок μ_p , $10^{-3} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$	7

Встановлено, що при кімнатній та нижчій температурі переважним механізмом розсіювання є розсіювання на йонізованих центрах, а при вищих температурах - на оптичних фонах [27].

Зонну структуру CdTe можна зрозуміти, оглядаючи його відносно високу йонність, яка пояснюється тим, що частини Блохівських функцій, що мають періодичність, яка ідентична з решіткою, пов'язані з атомними орбіталями Cd і Te. Зона провідності виникає через перший незайнятий рівень катіону, а саме 5s-рівень Cd. Найвища валентна зона складається з найвищого зайнятого рівня аніону, а саме 5p-рівня Te.

У CdTe наявність дефектів порушує його періодичну структуру, що призводить до появи локалізованих електричних станів всередині забороненої зони і зміни електричних та оптичних властивостей [28, 29]. Такі дефекти можуть бути різних типів, включаючи власні дефекти, хімічні домішки та їх комплекси, що можуть виникати як замісні так і міжвузлові. Наприклад, вакансія кадмію (V_{Cd}) призводить до дрібних акцепторних станів, а заміщення кадмію на позиції телуру (Cd_{Te}) - до дрібних акцепторних станів. Міжвузловий кадмій (Cd_i) призводить до відносно дрібного донорного стану, а міжвузловий телур (Te_i) - до глибоких станів. Хоча неглибокі стани можуть легко створювати акцептори та донори [18], загальний ефект легування залежить від ймовірності формування та ступеня іонізації, які визначають ступінь компенсації бажаного акцепторного стану.

Однією з найважливіших проблем обробки сонячних елементів CdTe є отримання високих концентрацій акцепторів, що перевищують 10^{14} см^{-3} . Під час термічної обробки напівпровідникової системи відбувається наближення до рівноваги, і дослідження засновані на перших принципах показали, що легування р-типу призводить до механізму самокомпенсації [29]. При зміщенні рівня Фермі в бік максимуму валентної зони хімічний потенціал для формування донорів збільшується, що компенсує подальше утворення акцепторів і значно обмежує максимальну концентрацію акцепторів. З іншого боку, глибокі стани можуть діяти як пастки, зменшуючи час життя носіїв, що призводить до збільшення рекомбінації носіїв. У роботі [29] розглянуто зведення глибоких електронних станів, виміряних у CdTe та CdZnTe. У статті [4] показано групу дрібних і глибоких дефектів, які включають власні, домішкові та складні рівні у CdTe. Для досягнення бажаних електричних властивостей використовують активаційні обробки, які включають певні домішки в шари CdTe та CdS. Після осадження можуть застосовувати CdCl₂, O₂ і Cu, які в свою чергу активують чи пасивують власні дефекти [4].

Однак, електричні характеристики полікристалічного CdTe, які використовуються в сучасних сонячних батареях [30], можуть відрізнитися від властивостей монокристалічного CdTe з кількох важливих причин. Зокрема, дефекти між зернами матимуть різні енергії в забороненій зоні та будуть мати різну енергію утворення. Це припущення ґрунтується на тому, що різні методи після-

осадження, які використовуються для поліпшення ефективності сонячних батарей, переважно впливають на граничні стани зерна, а не на об'ємні стани CdTe. Наприклад, в експерименті [31] було створено пристрої з електроосадженими плівками CdTe, які мали волокнисті зерна довжиною 2 мкм і шириною 0,15 мкм. Обидва зразки отримали однакову обробку CdCl₂, але один зразок пройшов коротку окислювальну обробку перед обробкою CdCl₂. Комірки продукували схожі напруги холостого ходу V_{oc} , але різні фотоструми. Плівка CdTe в комірці з етапом окислення зберегла структуру осадженого зерна та товщину плівки CdS. Дана комірка продемонструвала відмінну продуктивність, внутрішню квантову ефективність (ВКЕ) > 90%, що свідчить про покращену тривалість експлуатації фотогенерованих носіїв порівняно зі зразком без етапу окислення, який показав злипання зерен, втрату плівки CdS та ВКЕ < 60% [8].

Цей результат підтверджує зв'язок між фізичними, хімічними та електронними властивостями тонкоплівкового SE CdTe/CdS. Оскільки виготовлення комірок проводиться в полікристалічному середовищі, постає кілька критичних питань, які впливають на розвиток тонкоплівкових фотоелектричних елементів. Першим є розділення внутрішньозеренних ефектів від зернограничних. Другим - виявлення впливу меж зерен на роботу пристрою. Третім - управління властивостями плівки на великій площі з більш як 10^{12} зерен на квадратний метр в модулі CdTe, де зерна мають ширину 1 мкм. Проте, під час розробки SE CdTe ці проблеми були успішно вирішені за допомогою удосконалених методів визначення характеристик, емпіричної оптимізації осадження плівки та обробки після осадження. На сьогоднішній день існує кілька потужних методів для кількісної оцінки властивостей плівки, зокрема для SE CdTe/CdS, які обговорюються у посиланнях [6, 32-34]. Деякі з цих методів можуть також знайти застосування як діагностичні датчики для вбудованого зворотного зв'язку управління технологічним процесом під час виготовлення модуля CdTe/CdS.

IV. Фоточутливість плівок CdTe

Плівки CdTe є відомим фоточутливим матеріалом, що здатний перетворювати енергію світла в електричний струм. Це дозволяє їх використовувати в сонячних батареях та інших фотоелектричних пристроях, таких як рентгенівські детектори, а також у наукових дослідженнях.

До основних властивостей фоточутливості плівок CdTe відносяться спектральна чутливість, коефіцієнт поглинання, ефективність перетворення, час відгуку та стійкість. Плівки CdTe мають високу спектральну чутливість в інфрачервоному та видимому діапазонах. Їхній спектральний діапазон залежить від товщини плівки та домішок, присутніх у матеріалі. Вони мають високий коефіцієнт поглинання світла в порівнянні з іншими напівпровідниковими матеріалами, такими як

кремній. Це означає, що вони можуть перетворювати більшу кількість енергії світла на електричний струм. Плівки CdTe мають високу ефективність перетворення енергії світла на електричний струм [22, 33]. Це свідчить про те, що вони можуть забезпечувати високу електричну потужність при низьких рівнях освітлення. Також плівки CdTe мають швидкий час реагування на світло, що дозволяє використовувати їх в пристроях, які потребують швидкої реакції на світло. І, що не менш важливо, плівки CdTe мають добру стійкість до впливу середовища та інших факторів, таких як температура та вологість.

Фоточутливість плівок CdTe визначається енергетичним розміщенням заборонених зон та дефектами в кристалічній структурі. Оскільки у CdTe заборонена зона має ширину близько 1,5 eV, що відповідає спектральній області близько 800 нм. Тому плівки CdTe мають найбільшу фоточутливість в області ближньої інфрачервоної та видимої області спектру.

Крім того, фоточутливість плівок CdTe залежить від їх товщини. Товщина плівки повинна бути достатньою для поглинання достатньої кількості фотонів, але не повинна бути занадто великою, оскільки це може зменшити ефективність збору зарядів. Зазвичай оптимальна товщина плівки CdTe складає від 1 до 2 мкм.

Важливим чинником, що впливає на фоточутливість плівок CdTe, є якість самого матеріалу та технології його виготовлення. Наприклад, для забезпечення високої ефективності плівки CdTe повинні мати високу чистоту та однорідність. Технологія виготовлення плівок CdTe також впливає на їх фоточутливість: наприклад, при використанні методу хімічного осадження з розчинів можливо отримати плівки з більшою фоточутливістю, ніж при використанні методу фізичного осадження з парів [30].

Для забезпечення високої ефективності плівки CdTe також повинні мати гарну провідність та властивості електронного перенесення зарядів. Для цього часто використовують додаткові шари, наприклад, шари надшвидкої дифузії, що зменшують час життя зарядів, або інші матеріали, такі як шари ZnO, що забезпечують ефективне збирання зарядів.

Плівки CdTe, що були нанесені при температурі $T_H = 473$ K, проявляють фоточутливість. Товщина плівок встановлена на рівні 400 нм, оскільки коефіцієнт поглинання світла практично зворотно пропорційний товщині плівки, і це забезпечує краще поглинання падаючого світла на плівки. Вимірювання вольт-амперних характеристик плівок CdTe при різних температурах навколишнього середовища показало, що вони мають омичні властивості як в темряві, так і під час освітлення. Темнова провідність вирощених плівок CdTe, виміряна при кімнатній температурі, становить $10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Зауважено, що темнова провідність та фоточутливість плівок CdTe зростають зі збільшенням температури T_H під час їх вирощування в діапазоні від 303 до 573 K [35].

Ефективність фотопровідності плівки значною мірою залежить від природних та зовнішніх

недосконалостей, які можуть діяти як центри захоплення чи рекомбінації. У полікристалічних плівках між зернами виникає багато дефектів та обірваних атомних зв'язків, що створюють додаткові енергетичні стани. Ці стани ефективно захоплюють носії заряду, створюючи потенціальний бар'єр на межі зерен. З огляду на рівномірну структуру міжзеренної межі з середньою висотою бар'єру E_{bt} , темнова провідність плівки визначається за формулою [36]

$$\sigma_D = N_C e \mu_0 e^{-(\Delta E + E_{bt})/kT} = N_C e \mu_0 e^{-\Delta E_D/kT} \quad (3)$$

де N_C – густина станів у зоні провідності, μ_0 – рухливість носіїв в зерні.

При освітленні плівки її провідність може зростати через збільшення кількості вільних носіїв заряду, а також зменшення висоти бар'єру на межі зерен, що залежить від енергії світла. Дослідження [36] показали, що зміна провідності внаслідок генерації носіїв заряду під час освітлення є незначною порівняно зі зміною провідності, яка виникає внаслідок термічної генерації носіїв заряду. Основним чинником зростання провідності при освітленні є підвищення рухливості носіїв на межах зерен, що відбувається через бар'єрну модуляцію. Загальна фотопровідність плівок при освітленні може бути виражена за формулою, наведеною в роботі [36]:

$$\sigma_L = N_C e \mu_0 e^{-(\Delta E + E_{bt})/kT} = N_C e \mu_0 e^{-\Delta E_L/kT} \quad (4)$$

$$\Delta E_L = (\Delta E + E_{bt}) \quad (5)$$

Тут ΔE_L – енергія фотоактивації, E_{bt} – висота бар'єру під освітленням.

Зменшення висоти бар'єру (енергія активації рухливості) може бути виражена як:

$$\Delta E_\mu = (\Delta E_D - \Delta E_L) \quad (6)$$

Енергія, необхідна для активації рухливості носіїв заряду ΔE_μ , залежить від температури та інтенсивності світла, а також від часу життя цих носіїв. Залежність між фотопровідністю та енергією активації рухливості може бути записана з використанням відповідних рівнянь (3) і (4), як

$$\frac{\sigma_L}{\sigma_D} = e^{\Delta E_\mu/kT} \quad (7)$$

Фоточутливість S визначається формулою

$$S = (\sigma_L - \sigma_D)/\sigma_D \quad (8)$$

Варто зазначити, що ефективність фоточутливості значно залежить від дефектів у структурі, які можуть виступати як центри захоплення або рекомбінації носіїв заряду. У плівках CdTe з полікристалічною структурою фотопровідність визначається переважно процесами, що відбуваються на межах зерен. За допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) (рис. 1) було визначено середній розмір кристалітів, а ефективність фоточутливості плівок різної товщини та якості структури представлена на рис. 2 [20].

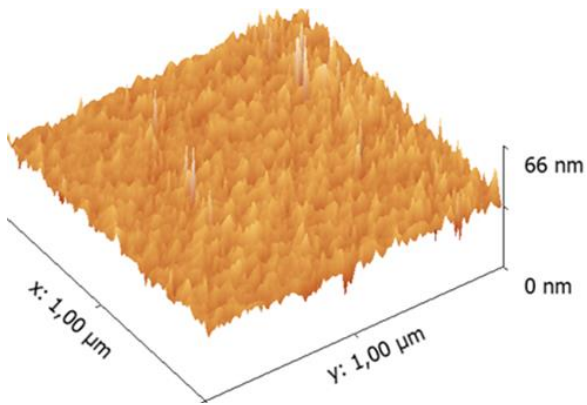


Рис. 1. АСМ-зображення поверхні плівки CdTe товщиною 300 нм на полірованій скляній підкладці.

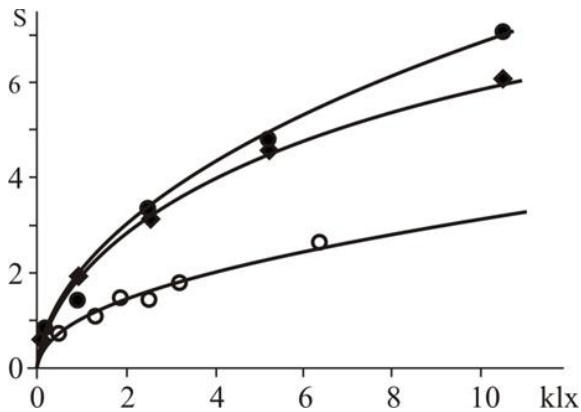


Рис. 2. Залежність фоточутливості від освітленості для тонких плівок CdTe різної товщини:
 ● – товщина 200 нм, підкладка – поліроване скло;
 ◆ – товщина 320 нм, підкладка – поліроване скло;
 ○ – товщина 540 нм, підкладка – слюда;
 середній розмір зерна становить 25 нм (●), 30 нм (◆), 90 нм (○).

За результатами досліджень видно, що фоточутливість плівок, отриманих на полірованих скляних підкладках, є значно вищою, ніж для плівок, отриманих на свіжих сколах слюди (111), і зростає зі зменшенням товщини плівки. Це пояснюється тим, що питомий внесок міжзеренних областей зростає зі зменшенням розміру кристалітів [20, 22]. Енергії фотоактивації зменшуються в темряві при збільшенні інтенсивності білого світла. Зниження енергії фотоактивації при більш високому рівні освітлення, перш за все, пояснюється зменшенням межі міжзеренного граничного потенціалу висоти бар'єру. Очікується, що потенціальний бар'єр сильно впливає на рухливість носіїв, і тим самим контролює фоточутливість.

Використовуючи (7) і (8), фоточутливість можна виразити як функцію енергії активації рухливості:

$$S = e^{\Delta E_{\mu}/kT} - 1 \quad (9)$$

На рис. 3 наведено залежності розрахованих енергій активації рухливості від освітленості [20].

Ефект меж зерен пояснює зменшення енергії фотоактивації в темряві, оскільки струм, що втрачається до рекомбінації на межах зерен, негативно впливає на фоточутливість плівок.

Зниження температури призводить до зменшення процесу фотозбудження і, відповідно, до зниження фоточутливості. Виявлено, що час життя неосновних носіїв змінюється обернено пропорційно з інтенсивністю світла, що підтверджує керовану дефектами фотопровідність тонких плівок CdTe.

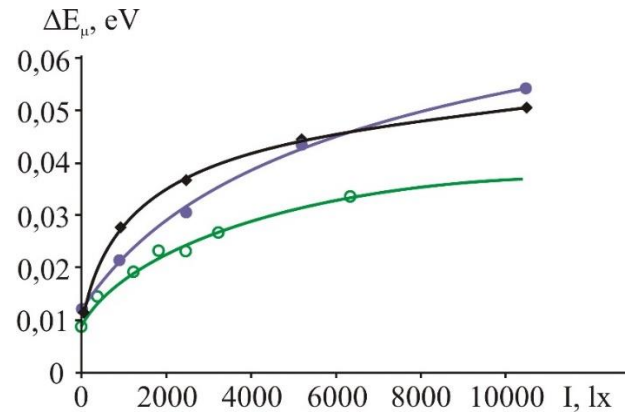


Рис. 3. Залежності розрахованих енергій активації рухливості від освітленості для тонких плівок CdTe різної товщини:
 ● – товщина 200 нм, підкладка – слюда;
 ◆ – товщина 320 нм, підкладка – поліроване скло;
 ○ – товщина 540 нм, підкладка – слюда.

Варто звернути увагу, що отримані енергії активації для плівок, отриманих на полірованому склі, близькі між собою та знаходяться в діапазоні 0,012–0,05 eV. У той же час, для плівок, отриманих на свіжих сколах слюди, отримано значно менші значення енергій активації рухливості, які становлять 0,009–0,03 eV [20, 24].

Незважаючи на те, що плівки CdTe мають високу фоточутливість, вони також мають деякі недоліки. Наприклад, CdTe є токсичним матеріалом, тому необхідні особливі заходи безпеки при його виробництві та застосуванні. Крім того, плівки CdTe можуть бути чутливими до радіації, що може привести до деградації їх ефективності [2, 3]. Однак, великі досягнення в технології виготовлення плівок CdTe в останні роки дозволяють зменшити ці недоліки.

Також варто зазначити, що плівки CdTe мають високу ефективність в збиранні світла з малими зонами збору, тобто вони можуть бути використані для створення тонких фотоелементів. Це дає можливість створювати більш компактні сонячні панелі з високою ефективністю.

Узагальнюючи можемо сказати, фоточутливість плівок CdTe залежить від спектральної області, товщини та якості матеріалу, а також від технології їх виготовлення.

V. Тонкоплівкові гетероструктури CdTe в сонячній енергетиці

Тонкоплівкові ГС CdTe є важливими компонентами сучасних сонячних батарей, які виробляють електроенергію з сонячного світла. Вони складаються з декількох шарів різних

напівпровідників, які з'єднані між собою. Зазвичай складаються із шару CdS і CdTe. Це дозволяє досягти високого коефіцієнта конверсії енергії (ККЕ) – ефективності перетворення сонячної енергії на електричну енергію.

Тонкоплівкові ГС мають декілька переваг у порівнянні з іншими технологіями СЕ. Вони мають високу ККЕ, добре переносять вплив високих температур і високих рівнів освітленості, а також мають низьку вартість виробництва.

Одним з головних виробників тонкоплівкових ГС на основі CdTe є компанія First Solar. Вона використовує процес виробництва на основі тонкої плівки, який дозволяє виготовляти елементи з низькою вартістю та високим ККЕ. За даними компанії, її СЕ мають ККЕ більше 18%, що робить їх одними з найбільш ефективних вироблених елементів [2].

Основними перевагами використання тонкоплівкових ГС CdTe в сонячній енергетиці є їх висока ефективність, низька вартість, простота виробництва, висока стійкість та гнучкість. ГС CdTe мають високу ефективність перетворення сонячної енергії в електричний струм, що дозволяє отримувати більше електричної потужності за ті самі розміри батареї порівняно з іншими матеріалами. Крім того, CdTe є дешевим напівпровідником, що знижує вартість виробництва сонячних батарей, зокрема тонкоплівкових ГС на основі CdTe. ГС CdTe можна виробляти за допомогою процесів нанесення тонких плівок, таких як хімічне осадження з розчину та фізичне осадження з парів, що дозволяє отримувати високоякісні плівки за низьких температур [29, 37]. Тонкоплівкові ГС CdTe мають добру стійкість до впливу навколишнього середовища та термічного стресу, що забезпечує довговічність сонячних батарей [38]. ГС CdTe можна використовувати в гнучких сонячних батареях, що дозволяє створювати СЕ з високою ефективністю, які можна застосовувати в різних галузях, таких як транспорт, аерокосмічна техніка, медицина та інші.

Незважаючи на багато переваг, тонкоплівкові ГС CdTe мають певні недоліки. Наприклад, низька або незадовільна стійкість ГС до впливу вологи, кислот, що може спричинити погіршення ефективності сонячних батарей. Іншим важливим аспектом використання тонкоплівкових ГС CdTe є проблема токсичності кадмію, який є одним з компонентів гетероструктури. Крім того, використання кадмію може спричинити екологічні проблеми під час знешкодження відходів від сонячних батарей [3]. Незважаючи на це, проблеми з токсичністю кадмію та стійкістю ГС до впливу зовнішніх факторів потребують додаткових досліджень та розробки ефективних заходів з мінімізації негативних впливів.

Крім того, існують альтернативні матеріали для створення сонячних батарей, наприклад, перовскітні матеріали [39]. Ці матеріали мають високу ефективність конвертації сонячної енергії в електричну, а також є менш токсичними, ніж кадмій. Однак, перовскіти мають свої власні недоліки, такі як недостатня стійкість до впливу вологи, кислот та інших факторів.

Одним з головних викликів тонкоплівкових ГС CdTe є відносна низька стійкість до дії ультрафіолетового випромінювання та високих температур. Це може призвести до зниження ККЕ та скорочення терміну експлуатації СЕ. Для зменшення цього ефекту, можуть бути використані різні методи захисту, такі як застосування захисних покриттів або використання стабілізаторів [37, 38]. Також існує певна обмеженість у товщині плівок CdTe, що може обмежити ефективну товщину елемента і, отже, його ККЕ. Для вирішення цього питання можна використовувати різні технології зміцнення плівок або використовувати тонкі ГС з іншими напівпровідниками, такими як CuInGaSe₂ (CIGS) [40].

Напівпровідники на основі CdTe мають перевагу перед Si у тому, що вони більш ефективно поглинають оптичне випромінювання, що дозволяє виготовляти дешевші тонкоплівкові СЕ. Зокрема, середня ефективність ГС n-CdS/p-CdTe становить приблизно 16% при умовах освітлення AM1,5 і температурі 300 К, що майже вдвічі менше теоретичного значення [2].

Вважається, що однією з причин низької ефективності СЕ на основі CdTe є короткий час життя неосновних носіїв τ_s , який призводить до високої швидкості рекомбінації ν_s на межах розділу компонентів ГС та зерен полікристалічної плівки CdTe. Зменшення швидкості рекомбінації ν_s повинно призвести до поліпшення основних параметрів сонячних елементів, таких як струм короткого замикання J_{sc} та напруга холостого ходу V_{oc} . Це підтверджується результатами експериментів, які показали збільшення напруги холостого ходу V_{oc} з 0,84 до 0,93 В при заміні полікристалічної плівки CdTe на монокристалічну підкладку в гетероструктурних сонячних елементах n-CdS / p-CdTe [41]. Низькі значення струму короткого замикання та коефіцієнта корисної дії η цих зразків пов'язані з високим опором базових підкладок p-CdTe, концентрація вільних дірок в яких при 300 К не перевищує $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Покращення структурної досконалості фотоактивного шару p-CdTe в тонкоплівкових СЕ n-CdS / p-CdTe дозволило підняти η до $\sim 21\%$, при цьому V_{oc} зросла всього на 0,03 В [42, 43].

У цьому випадку підвищення ефективності пов'язане зі збільшенням струму короткого замикання (J_{sc}), яке спричинене значним зменшенням послідовного опору ГС через тонкий шар p-CdTe. Залежність струму короткого замикання від рівня освітленості (L) є лінійною і змінюється на більше ніж чотири порядки. Напруга холостого ходу (V_{oc}) залежить від $lg L$ при низьких рівнях освітленості, а при великих рівнях насичується, як показано на рис. 4.

Мале збільшення напруги холостого ходу V_{oc} свідчить про те, що головним фактором, що впливає на час життя неосновних носіїв τ_s , є швидкість рекомбінації на межі розділу компонентів ГС. Щоб зменшити цю швидкість рекомбінації ν_s на 1-2 порядки, можна застосовувати різні методи пасивації поверхні монокристалів і крупнозернистих напівкристалічних плівок [38,44].

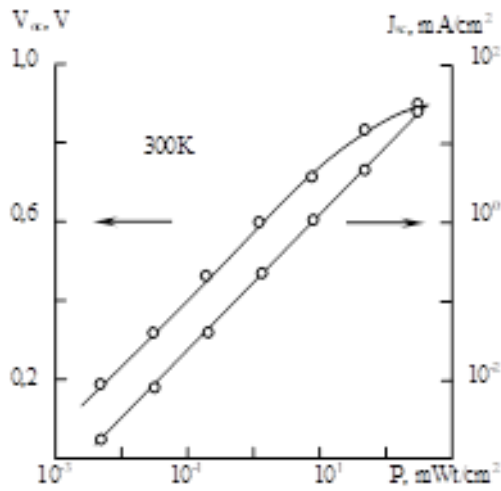


Рис. 4. Залежності J_{sc} та V_{oc} для поверхнево-бар'єрних діодів на CdTe:O субстраті від густини потоку випромінювання сонячної енергії.

Внутрішня квантова ефективність гетероструктури CdS/CdTe значно зростає зі збільшенням часу життя носіїв заряду та питомого опору шару CdTe, але залишається на рівні 17-18,5% при значеннях часу життя в межах 10^{-9} – 10^{-10} с. Щоб підвищити ефективність до теоретичної межі (28-30%), необхідно збільшити час життя носіїв заряду в шарі CdTe до близько 10^{-6} с та збільшити його товщину до кількох десятків мікрометрів. Однак це не економічно обгрунтовано [45].

Аналіз оптичних втрат у тонкоплівкових СЕ CdS/CdTe з провідним прозорим шаром ITO або SnO₂ показав, що навіть при 100% ефективності фотоелектричного перетворення в CdTe з мінімальною товщиною шарів CdS та ITO густина струму короткого замикання J_{sc} не може перевищувати більше, ніж 60% від максимального можливого значення [46]. Якщо потоншувати шари CdS і ITO нижче 30-50 нм, то оптичні втрати знизити неможливо, більший ефект можна досягти покращуючи прозорість фронтального електрода, використовуючи для цього інші матеріали, наприклад, Cd₂SnO₄, Zn₂SnO₄, ZnO. Навіть при повній відсутності поглинання в CdTe оптичні втрати при товщині CdS 50 нм понижують струм короткого замикання на приблизно 35%. Головною причиною такого пониження є фундаментальне поглинання в CdS (при $\lambda < 500$ нм), яке не може бути усунено без заміни CdS напівпровідником з ширшою забороненою зоною [3, 47].

Можна впевнено стверджувати, що дослідження тонкоплівкових ГС CdTe та інших матеріалів для створення сонячних батарей є важливим напрямком науки та технології, оскільки вони можуть допомогти зменшити залежність від викопних видів палива та зменшити викиди вуглецю в атмосферу. Крім того, розвиток сонячної енергетики може створити нові робочі місця та допомогти розвивати економіку. А для досягнення високого ККЕ та ефективності СЕ на основі CdTe, можна використовувати різні методи оптимізації, такі як оптимізація товщини та складу шарів ГС, оптимізація геометрії елемента,

використання різних методів контролю якості та розвиток нових методів виробництва. Також, важливо забезпечувати ефективну рециклізацію СЕ на основі CdTe, що допоможе зменшити вплив на довкілля та сприятиме створенню стійкого та екологічно чистого сонячного енергетичного сектору.

Висновок

Матеріал CdTe має потрібні властивості для створення тонкоплівкових сонячних елементів: висока ефективність перетворення енергії, довговічність, економічність та легкість у виготовленні. Це робить його привабливим матеріалом для виробництва СЕ. Коефіцієнт провідності, рухливість електронів, коефіцієнт конверсії енергії, прозорість, абсорбція світла, коефіцієнт розсіювання, електрична провідність, висока поглинальна здатність в області близької інфрачервоної та видимої областей спектру, добра хімічна та механічна стійкість та інші властивості CdTe відіграють важливу роль у виробництві тонкоплівкових СЕ на його основі.

Фоточутливість плівок CdTe залежить від кількох чинників, серед яких важливими є метод вирощування плівок, чистота матеріалу та його структура. Ці плівки мають високу чутливість до світла та високоенергетичного випромінювання, що дозволяє їх використовувати в різних пристроях, зокрема в сонячних батареях. Однак, фоточутливість плівок CdTe також залежить від наявності дефектів та рівня домішок у матеріалі, тому її можна поліпшити за допомогою відповідних методів обробки та оптимізації.

Незважаючи на те, що ефективність тонкоплівкових сонячних модулів з CdTe при широкомасштабному виробництві становить всього 10–11%, що значно менше, ніж ефективність модулів на кремнієвих пластинах (13–17%), все ж таки існує можливість значного покращення ефективності CdTe СЕ за певних комбінацій параметрів. Товщина поглинаючого шару, час життя неосновних носіїв заряду, питомий опір та концентрація некомпенсованих акцепторів в CdTe є ключовими факторами, які можуть значно впливати на покращення ефективності [48].

Однак, щоб досягти найвищої ефективності та забезпечити стійкість до шкідливих факторів, необхідно продовжувати розробку технологій виробництва тонкоплівкових ГС на основі CdTe. Це включає розробку нових методів захисту від ультрафіолетового випромінювання та високих температур, покращення механічної стійкості плівок, зменшення використання кадмію та забезпечення стійкості до шкідливих впливів довготривалої експлуатації.

Дослідження та розробки, проведені протягом останніх десяти років, дозволили створити технологію масового виробництва сонячних модулів на основі CdTe, що можуть конкурувати з кремнієвими модулями за компромісної ефективності та вартості. Це сприяє будівництву потужних сонячних

електростанцій, також прогнозується швидкий розвиток цієї галузі промисловості і надалі.

Мазур Т.М. – доктор філософії, асистент кафедри загальної та прикладної фізики;
Мазур М.П. – доцент, к.ф.-м.н., директор Інституту архітектури, будівництва та енергетики;
Вакалюк І.В. – аспірантка кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, & A.W. Ho-Baillie, *Solar cell efficiency tables (Version 55)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 28(1), 3 (2020); <https://doi.org/10.1002/pip.3228>.
- [2] T.M. Mazur, V.V. Prokopiv, M.P. Mazur, U.M. Pysklynets, *Solar cells based on CdTe thin films*, Physics and chemistry of solid state, 22(4), 817 (2021); <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.817-827>.
- [3] L.A. Kosyachenko, & E.V. Grushko, *Prospects for the Use of Thin-Film Cadmium Telluride in Solar Energetics*, Ukr. Phys. Journ., Rev., 7(1), 3 (2012); <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/files/reviews/7/1/r070101pu.pdf>.
- [4] B.E. McCandless, *CdTe solar cells: Processing limits and defect chemistry effects on open circuit voltage*, MRS Online Proceedings Library, 1538(1), 249 (2013); <https://doi.org/10.1557/opl.2013.1017>.
- [5] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, & A. W. Ho-Baillie, *Solar cell efficiency tables (Version 55)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 28(1), 3 (2020); <https://doi.org/10.1002/pip.3228>.
- [6] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, & H. Xiaojing, *Solar cell efficiency tables (Version 59)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 30(1), 1062 (2021); <https://doi.org/10.1002/pip.3506>.
- [7] V.P. Makhniy, M.M. Berezovskiy, O.V. Kinzerska, M.P. Mazur, T.M. Mazur, V.V. Prokopiv, *Prospects of using surface and barrier CdTe-diodes in solar energy*, Sensor Electronics and Microsystem Technologies, 16(2), 42 (2019); <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2019.2.171227>.
- [8] B. E McCandless, & J. R. Sites, *Cadmium telluride solar cells*, Handbook of photovoltaic science and engineering, 600 (2011); <https://kashanu.ac.ir/Files/Content/Handbook.pdf>.
- [9] D.V. Korbutyuk, S.V. Melnichuk, E.V. Korbut, & M.M. Borisyuk, (2000). Cadmium telluride: impurity-defect states and detector properties. (Ivan Fedorov: Kyiv, 198 (2000)).
- [10] D.V. Korbutiak, O.V. Kovalenko, S.I. Budzuliak, S.M. Kalytchuk, I.M. Kupchak, *Light-rectifying properties of quantum dots of semiconductor compounds A2B6*, Ukrainian Physical Journal, 7(1), 95 (2012); <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/files/reviews/7/1/r070103pu.pdf>.
- [11] R. Grill, & A. Zappettini, *Point defects and diffusion in cadmium telluride*. Progress in crystal growth and characterization of materials, 48, 209 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2005.06.001>
- [12] V.V. Prokopiv, I.V. Horichok, V.V. Prokopiv, & L.V. Turovska. Point defects of Cadmium, Tin and Lead Tellurides. Ivano-Frankivsk, 248 p. (2016); <http://hdl.handle.net/123456789/2541>.
- [13] J. H. Greenberg, *P–T–X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the Cd–Zn–Te system*, Progress in crystal growth and characterization of materials, 47(2-3), 196 (2003); <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2005.02.001>.
- [14] R. Fang, & R.F. Brebrick, *CdTe I: Solidus curve and composition-temperature-tellurium partial pressure data for Te-rich CdTe (s) from optical density measurements*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 57(4), 443 (1996); [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00251-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00251-0).
- [15] D.Y. Goswami, S. Vijayaraghavan, S. Lu, & G. Tamm, *New and emerging developments in solar energy*, Solar energy, 76(1-3), 33 (2004); [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(03\)00103-8](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(03)00103-8).
- [16] H. Okamoto, & H. Okamoto, *Phase diagrams for binary alloys*, 314, Materials Park, OH: ASM international, (2000); https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/57751G_Frontmatter.pdf.
- [17] O. Knacke, & K. Hesselmann, *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer, (1991); <https://worldcat.org/en/title/644053530>.
- [18] T. Mazur, V. Prokopiv, L. Turovska, *Quasi-chemistry of intrinsic point defects in cadmium telluride thin films*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 671(1), 85 (2018); <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542088>.
- [19] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B.A. Korevaar, O. Sulima, & J. Rand, *Silicon nanowire solar cells*, Applied physics letters, 91(23), 233117 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2821113>.
- [20] V.V. Prokopiv, O.B. Kostyuk, B.S. Dzundza T.M. Mazur, L.V. Turovska, O.M. Matkivskyi, M.V. Deychakivskyi, *Electrical properties of CdTe<Ca> thin layers*, Physics and chemistry of solid state, 20(4), 372 (2019); <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.372-375>.
- [21] O. Madelung, (Ed.), *Semiconductors: group IV elements and III-V compounds*, Springer Science & Business Media, (2012); <https://doi.org/10.1007/978-3-642-45681-7>.
- [22] V. Prokopiv, I. Horichok, T. Mazur, O. Matkivsky, L. Turovska, *Thermoelectric materials based on samples of microdispersed PbTe and CdTe*, Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2018, (2018); <https://doi.org/10.1109/NAP.2018.8915357>.

- [23] B. Naidych, T. Parashchuk, I. Yaremiy, M. Moyseyenko, O. Kostyuk, O. Voznyak, ... & L. Nykyruy, *Structural and thermodynamic properties of Pb-Cd-Te thin films: Experimental study and DFT analysis*, Journal of Electronic Materials, 50, 580-591 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08561-5>.
- [24] T. Mazur, M. Mazur, *Thickness Dependence of the Kinetic Parameters in CdTe and PbTe Thin Films*, Proceedings of the 2022 IEEE 12th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2022, (2022); <https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934352>.
- [25] T. Mazur, M. Slyotov, M. Mazur, O. Slyotov, *Heterolayers of Hexagonal α -CdTe*, Journal of Nano- and Electronic Physics, 14(5), 05029 (2022); [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(5\).05029](https://doi.org/10.21272/jnep.14(5).05029).
- [26] R. Grill, J. Franc, P. Hoschl, I. Turkevych, E. Belas, P. Moravec, ... & K.W. Benz, *High-temperature defect structure of Cd-and Te-rich CdTe*, IEEE Transactions on Nuclear Science, 49(3), 1270 (2002); <https://doi.org/10.1109/TNS.2002.1039650>.
- [27] D.M. Freik, V.M. Chobanyuk, O.S. Krynytskyi, & I.V. Horichok, *Photovoltaic transformers of solar irradiation based on cadmium telluride. Part II. Achievements and State of Art. (Review)*. Physics and Chemistry of Solid State, 13(3), 744 (2012); <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol13/!1303-29.pdf>.
- [28] T.M. Mazur, V.P. Makhniy, V.V. Prokopiv, M.M. Slyotov, *Thermal annealing effect on optical properties of the cadmium telluride films*, Journal of Nano- and Electronic Physics. 9(5), 05047 (2017); [http://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05047](http://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05047).
- [29] S. H. Wei, S. B. Zhang, & A. Zunger, *First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys*, Journal of applied Physics, 87(3), 1304 (2000); <https://doi.org/10.1063/1.372014>.
- [30] B. Dzundza, O. Kostyuk, & T. Mazur, *Software and Hardware Complex for Study of Photoelectric Properties of Semiconductor Structures*, IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, 635 (2019); <https://doi.org/10.1109/ELNANO.2019.8783544>.
- [31] H.S. Patel, J.R. Rathod, K.D. Patel, V.M. Pathak, *Structural and surface studies of vacuum evaporated Cadmium Telluride thin films*, American J Mater Sci & Tech, 1, 11 (2012); <https://doi.org/10.7726/ajmst.2012.1002>.
- [32] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, S. Igari, & W. Warta, *Solar cell efficiency tables (version 20)*, Progress in photovoltaics, 10(5), 355 (2002); <https://doi.org/10.1002/pip.453>.
- [33] L. Nykyruy, Y. Saliy, R. Yavorskyi, Y. Yavorskyi, V. Schenderovsky, G. Wisz, & S. Górný, *CdTe vapor phase condensates on (100) Si and glass for solar cells*. In 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP), 01PCSI26-1, IEEE (2017); <https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190161>.
- [34] T. Mazur, M. Slyotov, M. Mazur, V. Prokopiv, O. Kinzerska, O. Slyotov, *Features of the cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure*, Materials Today: Proceedings, (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.112>.
- [35] S. Chander and M.S. Dhaka, *Effect of thickness on physical properties of electron beam vacuum evaporated CdZnTe thin films for tandem solar cells*, Physica E, 84, 112 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.05.045>.
- [36] P.K. Kalita, *Temperature dependence of dc photoconductivity in CdTe thin films*, Pramana, 60(6), 1247 (2003); <https://www.ias.ac.in/public/Volumes/pram/060/06/1247-1257.pdf>.
- [37] P.M. Gorley, V.P. Makhniy, P.P. Horley, Yu.V. Vorobiev and J. González-Hernández, *Surface-Barrier Solar Cells Based On Monocrystalline Cadmium Telluride with the Modified Boundary*, Solar Energy [Internet], (2010, Feb 1); <http://dx.doi.org/10.5772/8061>.
- [38] Mykhailo Slyotov, Tetiana Mazur, Volodymyr Prokopiv, Oleksii Slyotov, Myroslav Mazur, *Sources of optical radiation based on ZnTe/ZnSe/ZnS heterostructures*, Materials Today: Proceedings (2022); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.476>.
- [39] M.I. Elsmami, N. Fatima, M.P.A. Jallorina, S. Sepeai, M.S. Su'ait, N. Ahmad Ludin, M.A. Mat Teridi, K. Sopian, M.A. Ibrahim, *Recent Issues and Configuration Factors in Perovskite-Silicon Tandem Solar Cells towards Large Scaling Production*, Nanomaterials, 11, 3186 (2021); <https://doi.org/10.3390/nano11123186>.
- [40] V.K. Kamble, & V.B. Pujari, *Electrical and micro-structural properties of cadmium chalcogenides: A comparative study*, Int. J. Emerg. Technol. Appl. Eng., 5, 172 (2015); <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:16313665>.
- [41] J.N. Duenow, J.M. Burst, D.S. Albin, D. Kuciauskas, S.W. Johnston, R.C. Reedy, & W.K. Metzger, *Single-crystal CdTe solar cells with Voc greater than 900 mV*, Applied Physics Letters, 105(5), 053903 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4892401>.
- [42] M.O. Reese, C.L. Perkins, J.M. Burst, S. Farrell, T.M. Barnes, S.W. Johnston, & W. K. Metzger, *Intrinsic surface passivation of CdTe*, Journal of Applied Physics, 118(15), 155305 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4933186>.
- [43] T.M. Mazur, M.M. Slyotov, V.V. Prokopiv, O.M. Slyotov, M.P. Mazur, *Light emitters based on II-VI chalcogenides with nanostructured surface*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 752, 95 (2022); <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2091276>.
- [44] V.P. Makhniy, *Influence of thermal annealing on physical properties of surface layers of monocrystalline cadmium telluride*, Surface, X-rays, synchrotron and neutron investigation, 2, 108 (2007); <https://naukarus.com/vliyanie-termicheskogo-otzhiga-na-fizicheskie-svoystva-poverhnostnyh-sloev-monokristallicheskogo-tellurida-kadmiya>.

- [45] X. Mathew, L.A. Kosyachenko, V.V. Motushchuk, O.F. Sklyarchuk, *Requirements imposed on the electrical properties of the absorbed layer in CdTe-based solar cells*, J. Materials Science: Materials in Electronics, 18, 1099 (2007); <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9317-2>.
- [46] Nowshad Amin, et al., *Encyclopedia of sustainable technologies*, 11, (2017); <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10092-2>.
- [47] L. Kosyachenko, *Solar Energy*, edited by R.D. Rugescu, Intech, Croatia, 105 (2010); https://cdn.intechopen.com/pdfs/8547/InTech-Chapter_download.pdf.
- [48] M. A.Green, E. D.Dunlop, J.Hohl-Ebinger, M.Yoshita, N.Kopidakis, & A. W.Ho-Baillie, *Solar cell efficiency tables (Version 55)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 28(1), 3 (2021); <https://doi.org/10.1002/pip.3228>.

T.M. Mazur¹, M.P. Mazur¹, I.V. Vakaliuk²

Solar cells based on CdTe thin films (II Part)

¹Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas Ivano-Frankivsk, Ukraine, tetiana.mazur@nung.edu.ua;

²Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine

This paper discusses the use of semiconductor solar cells based on thin-film cadmium telluride (CdTe) in modern energy production. The advantages and disadvantages of using CdTe thin-film solar cells are analyzed, and arguments are presented in favor of the implementation of mass production technologies for CdTe solar modules, which can compete with silicon analogs in terms of compromise between efficiency and cost. The physical and chemical properties of the binary Cd-Te system are described, and the relationship between the physical, chemical, electrical, and optical properties of CdTe is analyzed, making it attractive for use in thin-film solar cells. Special attention is given to the investigation of photovoltaic properties, which are important parameters for determining photoconductivity, and the advantages and disadvantages of CdTe film photovoltaic properties are discussed. CdTe thin-film heterostructures (HSS), which are important components of modern solar cells, are considered, and their main advantages and disadvantages are described. It is argued that simple methods of manufacturing and forming HSS, which do not require complex and expensive equipment, are an important advantage of CdTe-based solar cell technology.

Keywords: solar elements, thin films, CdTe, photosensitivity, heterostructures.

I.V. Bilynskyi, R.Ya. Leshko, H.Ya. Bandura

Electron and hole spectrum taking into account deformation and polarization in the quantum dot heterostructure InAs/GaAs

Physics Department, Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, Drohobych, Ukraine, galinka.bandura@gmail.com

In the paper InAs spherical quantum dots in a GaAs matrix were investigated. The energies of electrons and holes in single- and multi-band models (with strong, weak, and intermediate spin-orbit interaction) were calculated taking into account both the deformation of the quantum-dot matrix and the polarization charges on the quantum dot surface. The dependence of the energy levels of electrons and holes on the radius of the quantum dot is considered. It is shown that the deformation effects are stronger than polarization for the electron. For holes those effects are opposites. The energies of electrons and holes have been compared in all approximation models.

Keywords: exchange interaction, deformation, 4-band model or multiband hole model, 6-band model, polarization charges, strained heterosystem.

Received 31 October 2022; Accepted 21 February 2023.

Introduction

Recently much attention has been paid to the physics of low-dimensional semiconductor structures. This has been stimulated by the rapid progress in nanometer-scale fabrication technology. Among them, quantum dots, which are also defined as nanocrystals and microcrystallites, or nanoclusters, are of particular interest. The effect of quantum confinement on electrons and holes in semiconductor quantum dots (QD) has been studied in [1-3].

The superlattices of quantum dots InAs in a matrix GaAs has been studied in [4]. The superlattices of spherical and cubic quantum dots (QD) have been studied. Using the method of plane waves for different shapes of QD, analytical expressions for calculating the energy spectrum have been obtained. The dependences of energy zones at high symmetry dots have been constructed. Dependences of the widths of zones have been found.

The basis for the creation of optoelectronic devices is a single-particle character - an electron and a hole. Analytical expressions describing the energy spectrum of electrons and holes for a quantum dot (QD) arising in a self-consistent deformation field created by an array of coherently stressed QDs were obtained in the paper [5]. It

is shown that the internal elastic deformation that occurs at the boundary of the QD matrix affects the energy spectrum of electrons more significantly than the spectrum of holes. The interaction of quantum dots (QDs) between themselves and external electromagnetic fields depends on the size and geometry of quantum dots [6-9]. These dependencies are used in various electronic and optoelectronic devices, including lasers [10-12], single-photon sources [13-15], solar cells [16-18], and photodetectors [19, 20].

Theoretical models for three-dimensional superlattices of cubic and tetragonal InAs/GaAs and Ge/Si quantum dots are proposed in works [21, 22]. Electronic and phonon spectra of such superlattices, densities of electronic states, the effective mass tensor, and conductivity were studied. It was established that the properties of three-dimensional superlattices of quantum dots are more sensitive to the distance between dots than to the shape of the dots.

Real structures can contain various defects. Therefore, conditions may change. For heterosystems in which there is a large difference between the dielectric constants, the effect of polarization charges will be significant. The change in the dielectric properties of the matrix taking into account the polarization or deformation charges leads to a

significant change in the energy of both the electron and the hole. It should be reflected in the optical and other QD properties.

In view of this, in our work we have been calculated the energies of the electron in singleband model, and the hole in both singleband and multiband-band model approximation. And we also have been calculated electron and hole energies with the deformation and polarization at

the same time.

I. Electron energies of semiconductor quantum dots

Let's write the Hamiltonian of the electron in the form

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \nabla \frac{1}{m_e} \nabla + U(r_e) = \frac{1}{2} \nabla \frac{1}{m_e} \nabla + U_{conf}(r_e) + U_d(r_e) + U_p(r_e) = \hat{H}_e^0 + U_d(r_e) + U_p(r_e) \quad (1)$$

where

$$m_e = \begin{cases} m_e^{(1)}, & r_e \leq \alpha, \\ m_e^{(2)}, & r_e > \alpha. \end{cases}$$

$$U_{conf}(r_{\{r\}}^{(e)}) = \begin{cases} 0, & r_{\{r\}}^{(e)} \leq \alpha, \\ U_{0;\{r\}}^{(e)}, & r_{\{r\}}^{(e)} > \alpha. \end{cases} \quad (2)$$

$$U_d(r_{\{h\}}^{(e)}) = \begin{cases} 0, & r_{\{h\}}^{(e)} \leq \alpha, \\ U_{0,d;\{h\}}^{(e)}, & r_{\{h\}}^{(e)} > \alpha, \end{cases} = \begin{cases} 0, & r_{\{h\}}^{(e)} \leq \alpha, \\ -|D_{\{h\}}^{(1)} \varepsilon^{(1)}| - |D_{\{h\}}^{(2)} \varepsilon^{(2)}|, & r_{\{h\}}^{(e)} > \alpha, \end{cases} \quad (3)$$

$$U_p(r_{\{h\}}^{(e)}) = \frac{\gamma_0}{4\chi(r_{\{h\}}^{(e)})} \int_0^\infty d r_0 \frac{th(\frac{r_0-\alpha}{L}) + \frac{r_0}{L} sech^2(\frac{r_0-\alpha}{L})}{r_0^2 - r_{\{h\}}^{(e)2}} \quad (4)$$

When $U_d(r) = 0$, $U_p(r) = 0$, polarization and deformation can be neglected. The Schrödinger equation with and without account the QD deformation can be solved exactly. It has an expression for the ground state

$$\psi_{e; m_s}(\vec{r}_e) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} S_{e; m_s} \begin{cases} A_e^{(1)} \frac{J_{1/2}(kr_e)}{\sqrt{r_e}}, & r_e \leq \alpha, \\ A_e^{(2)} \frac{K_{1/2}(\eta r_e)}{\sqrt{r_e}}, & r_e > \alpha, \end{cases} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} S_{e; m_s} \begin{cases} A_e^{(1)} \frac{\sin(kr_e)}{r_e}, & r_e \leq \alpha, \\ A_e^{(2)} \frac{\exp(-\eta r_e)}{r_e}, & r_e > \alpha, \end{cases} \quad (5)$$

where $S_{e; m_s}$ is spin function, $m_s = \pm \frac{1}{2}$, $k = \sqrt{2m_e^{(1)} E}$. $\eta = \sqrt{2m_e^{(2)} (U_{0;e} - E)}$ when the QD deformation is neglected and $\eta = \sqrt{2m_e^{(2)} (U_{0;e} + U_{0,d;e} - E)}$ when the QD deformation is accounted. Taking into account the boundary condition and normalize condition, the wave functions and electron energies have been defined. The influence of polarization charges has been calculated in the first-order of perturbation theory. In the same manner the hole energies have been obtained in the case when one can neglect the complex band structure (only heavy hole band is accounted).

In real situation for the InAs/GaAs heterosystem the multiband model for hole states should be used. In the multiband model approximation in the case of intermediate spin-orbit interaction (so-called 6-band model), the solutions of the Schrödinger equation with the Hamiltonian [23-25] have the form like in [23]:

$$\psi_j^+ = \begin{pmatrix} \frac{R_{h2}^+}{\sqrt{2j(2j-1)(2j-2)}} \Phi_{j-3/2}^{(4)} + \frac{R_{h1}^+}{\sqrt{2j(2j+2)(2j+3)}} \Phi_{j+1/2}^{(4)} \\ R_s^+ \Phi_{j+1/2}^{(2)} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$\psi_j^- = \begin{pmatrix} \frac{R_{h2}^-}{\sqrt{2(j+1)(2j+3)(2j+4)}} \Phi_{j+3/2}^{(4)} + \frac{R_{h1}^-}{\sqrt{2j(2j-1)(2j+2)}} \Phi_{j-1/2}^{(4)} \\ R_s^- \Phi_{j-1/2}^{(2)} \end{pmatrix},$$

where $\Phi_k^{(4)}$, $\Phi_k^{(2)}$ are four-dimensional and two-dimensional vectors-columns [24] based on spherical harmonics $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$. We obtain two systems of equations for the radial components of the holes eigenfunctions, R_{h1}, R_{h2}, R_s are located in the QD and outside QD ($j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$).

Systems of differential equations have exact solutions for even and odd states. In the inner region for a spherical QD, the solutions of the equations system (radial functions), are written using the sum of the three spherical Bessel functions of the first kind:

$$\begin{aligned}
 R_{h1}^{j+}(r) &= C_1 J_{j+1/2}(k_l r) + c_2 J_{j+1/2}(k_h r) + C_3 J_{j+1/2}(k_s r), \\
 R_{h2}^{j+}(r) &= -C_1 \sqrt{\frac{3(2j-1)}{2j+3}} J_{j-3/2}(k_l r) + C_2 \sqrt{\frac{3(2j+3)}{3(2j-1)}} J_{j-3/2}(k_h r) - C_3 \sqrt{\frac{3(2j-1)}{2j+3}} J_{j+3/2}(k_s r), \\
 R_s^{j+}(r) &= -C_1 \sqrt{\frac{j}{2j+3}} \frac{2E-(\gamma_1+2\gamma)k_l^2}{\gamma k_l^2} J_{j+\frac{1}{2}}(k_l r) + C_3 \sqrt{\frac{j}{2j+3}} \frac{2E-(\gamma_1+2\gamma)k_s^2}{\gamma k_s^2} J_{j+\frac{1}{2}}(k_s r),
 \end{aligned} \tag{7}$$

and solutions for odd states

$$\begin{aligned}
 R_{h1}^{j-}(r) &= C_4 \sqrt{2j-1} J_{j-1/2}(k_l r) + c_5 \sqrt{2j-1} J_{j-1/2}(k_h r) + c_6 \sqrt{2j-1} J_{j-1/2}(k_s r), \\
 R_{h2}^{j-}(r) &= C_4 \sqrt{3(2j+3)} J_{j+3/2}(k_l r) + C_5 \sqrt{\frac{2j-1}{3(2j+3)}} J_{j+3/2}(k_h r) + C_6 \sqrt{3(2j+3)} J_{j+3/2}(k_s r), \\
 R_s^{j-}(r) &= C_4 \sqrt{j+1} \frac{(\gamma_1+2\gamma)k_l^2-2E}{\gamma k_l^2} J_{j-1/2}(k_l r) + C_6 \sqrt{j+1} \frac{(\gamma_1+2\gamma)k_s^2-2E}{\gamma k_s^2} J_{j-1/2}(k_s r),
 \end{aligned} \tag{8}$$

where

$$\begin{aligned}
 k_h^2 &= \frac{2E}{\gamma_1-2\gamma}, \\
 k_{l,s}^2 &= \frac{2E(\gamma_1+\gamma)-\Delta(\gamma_1+2\gamma) \pm \sqrt{[2E(\gamma_1+\gamma)-\Delta(\gamma_1+2\gamma)]^2-4E(E-\Delta)(\gamma_1-2\gamma)(\gamma_1+4\gamma)}}{(\gamma_1-2\gamma)(\gamma_1+4\gamma)}.
 \end{aligned} \tag{9}$$

Δ is the value of spin-orbit interaction. In the matrix ($r > a$), the solutions of the equations can be represented using modified Bessel functions of the second kind for even and odd states:

$$\begin{aligned}
 R_{h1}^{j+}(r) &= c_1 K_{j+1/2}(k_l r) + c_2 K_{j+1/2}(k_h r) + c_3 K_{j+1/2}(k_s r), \\
 R_{h2}^{j+}(r) &= -c_1 \sqrt{\frac{3(2j-1)}{2j+3}} K_{j-3/2}(k_l r) + c_2 \sqrt{\frac{2j+3}{3(2j-1)}} K_{j-3/2}(k_h r) - c_3 \sqrt{\frac{3(2j-1)}{2j+3}} K_{j+3/2}(k_s r), \\
 R_s^{j+}(r) &= c_1 \sqrt{\frac{j}{2j+3}} \frac{2\varepsilon-(\gamma_1+2\gamma)k_l^2}{\gamma k_l^2} K_{j+1/2}(k_l r) + c_3 \sqrt{\frac{j}{2j+3}} \frac{2\varepsilon-(\gamma_1+2\gamma)k_s^2}{\gamma k_s^2} K_{j+1/2}(k_s r),
 \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned}
 R_{h1}^{j-}(r) &= c_4 \sqrt{2j-1} K_{j-1/2}(k_l r) + c_5 \sqrt{2j-1} K_{j-1/2}(k_h r) + c_6 \sqrt{2j-1} K_{j-1/2}(k_s r), \\
 R_{h2}^{j-}(r) &= c_4 \sqrt{3(2j+3)} K_{j+3/2}(k_l r) - c_5 \sqrt{\frac{2j-1}{3(2j+3)}} K_{j+3/2}(k_h r) + c_6 \sqrt{3(2j+3)} K_{j+3/2}(k_s r), \\
 R_s^{j-}(r) &= c_4 \sqrt{j+1} \frac{(\gamma_1+2\gamma)k_l^2-2E}{\gamma k_l^2} K_{j-1/2}(k_l r) + c_6 \sqrt{j+1} \frac{(\gamma_1+2\gamma)k_s^2-2E}{\gamma k_s^2} K_{j-1/2}(k_s r),
 \end{aligned} \tag{11}$$

The squares of wave vectors k_l, k_h, k_s are obtained from the formula (9) by substitution $E \rightarrow E - U_{0,h} \gamma_1 \rightarrow \gamma_1^H$, $\gamma \rightarrow \gamma^H$, $\Delta \rightarrow \Delta^H$. γ, γ_1 - are the Luttinger parameters which set the effective masses of heavy and light holes:

$$m_l = m_0/(\gamma_1 + 2\gamma), \quad m_h = m_0/(\gamma_1 - 2\gamma),$$

$$\begin{cases} \gamma_1, & r \leq \alpha, \\ \gamma_1^H, & r > \alpha, \end{cases} \quad \begin{cases} \gamma, & r \leq \alpha, \\ \gamma^H, & r > \alpha. \end{cases}$$

m_0 - is free-electron mass.

If in formulas (7) - (11) the value of Δ is very large, then we obtain the results, which describe multiband hole model in the case of strong spin-orbit interaction (so-called 4-band model) which doesn't take into account the spin-orbital band. If we assume that $m_l = m_h$ and Δ is very large, then we get single band model.

To account the deformation in (7)-(11), the substitution $U_{0,h} \rightarrow U_{o,h} + U_{o,d,h}$ should be done. When we use the boundary condition [23] and normalize condition the hole energy spectrum can be calculated with

take into account the QD-matrix deformation. Polarization charges can be accounted in the perturbation theory.

II. Results

Specific calculations have been performed for heterosystem InAs/GaAs. The parameters are given in table 1. We have proposed the model which accounts for the polarization charges at the QD surface and deformation of the QD and matrix.

Table 1.

The effective masses			
	$m^{(1)}$	$m^{(2)}$	U_0
Electron	0.023	0.067	0.83
heavy hole	0.41	0.51	0.262
light hole	0.026	0.082	0.33

In fig. 1 shows the dependence of the electron energy on the QD radius without polarization and deformation (curve 1), with polarization (curve 2), with deformation (curve 3), with both polarization and deformation (curve 4). We see that for an electron, the energy with only polarization is the highest, and only with deformation is the lowest in compare without them. If we consider the energy with both polarization and deformation, it can be seen that the effects of deformation are stronger for the electron than the effects of polarization. This can be explained as follows: large constants of the hydrostatic deformation potential for electrons and a small difference between the values of the dielectric constant of the QD and the matrix.

In fig. 2 shows the dependence of the heavy hole energy on the radius without polarization and deformation (curve 1), with polarization (curve 2), with deformation (curve 3), and also with polarization and deformation (curve 4). We can see that for the hole the energy plot with only polarization is the highest. And only with deformation is the lowest. But for a hole, the deformation effects are weaker than the polarization effects. The reason for this is the smaller values of the constants of the hydrostatic deformation potential of the holes. And in total energy are lager (curve 4 is higher than curve 1).

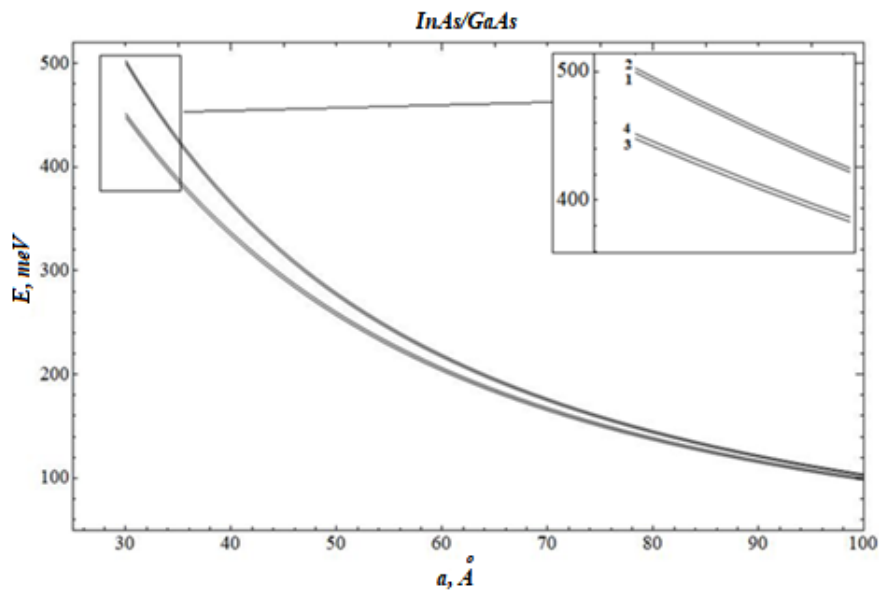


Fig.1. Dependence of the electron ground state energy on the radius of the QD:

- 1 – without taking into account polarization and deformation effects;
- 2 – with account only polarization charges;
- 3 – with account only deformation;
- 4 – with account both polarization and deformation.

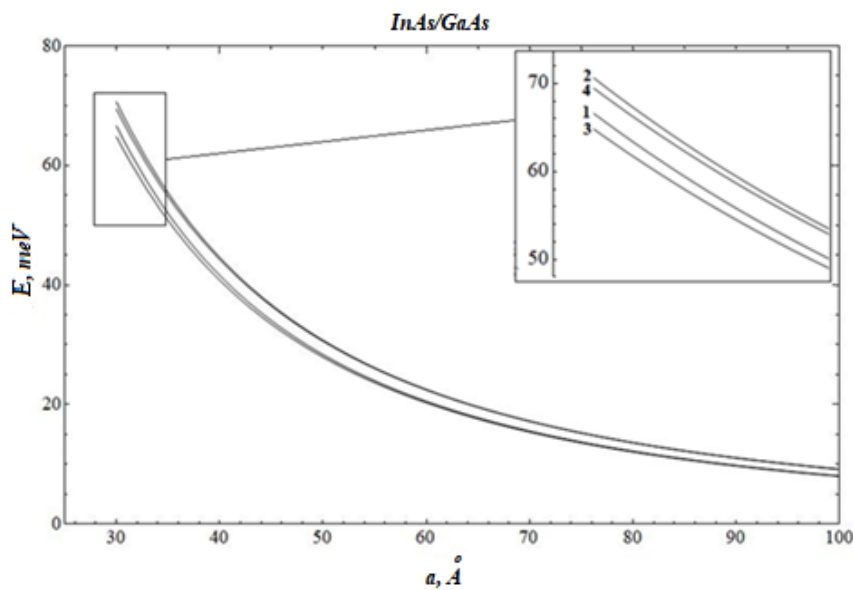


Fig.2. Dependence of the heavy hole ground state energy on the radius of the quantum dot:

- 1 – without taking into account polarization and deformation effects;
- 2 – with account only polarization charges;
- 3 – with account only deformation;
- 4 – with account both polarization and deformation.

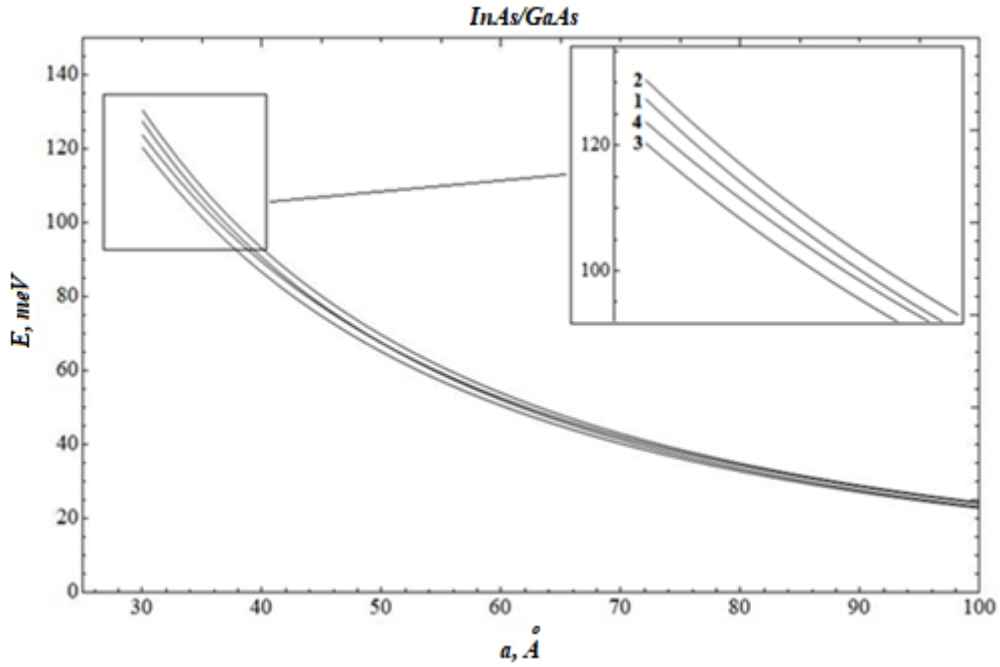


Fig.3. Dependences of ground state hole energies on the QD radius in the 4-band model approximation: 1 – without taking into account polarization and deformation effects; 2 – with account only polarization charges; 3 – with account only deformation; 4 – with account both polarization and deformation.

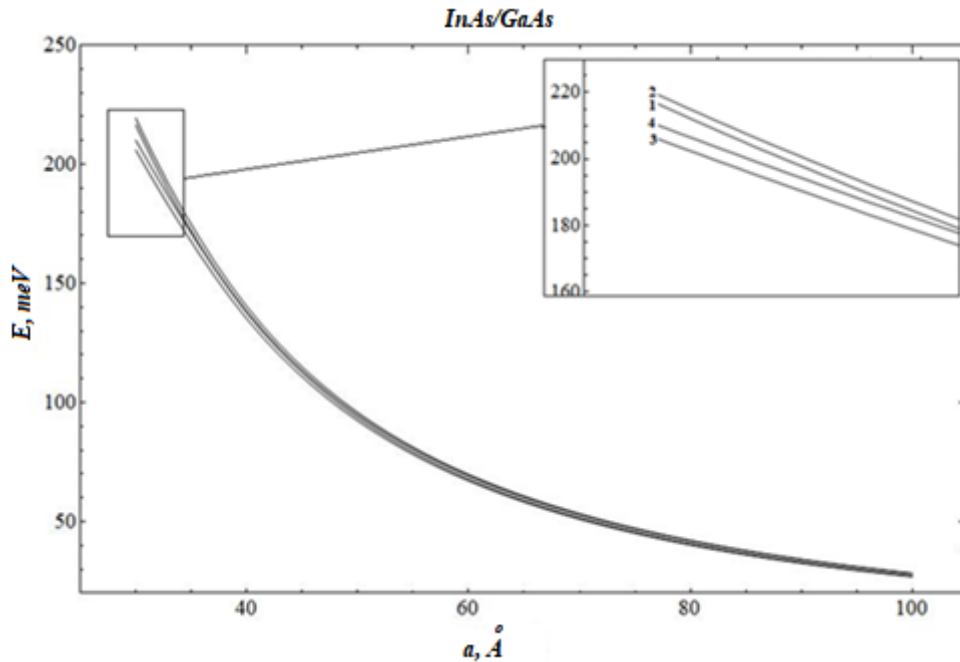


Fig.4. Dependences of ground state hole energies on the QD radius in the 6-band approximation: 1 – without taking into account polarization and deformation effects; 2 – with account only polarization charges; 3 – with account only deformation; 4 – with account both polarization and deformation.

Fig. 3 and fig. 4 show the dependences of the energies on the radius in the 4-band and 6-band approximation. The effects of deformation and polarization are similar to those of an electron, but they are different in magnitude. That is why we compare energies in all presented model for hole (fig. 5). It shows the dependence of the hole energy of various QD radius, taking into account both polarization and deformation. Curve 1 is responsible for the electron, curves 2 and 5 are energies of the light and heavy hole, curve 3 and 4 describe the hole energy in the 4-band and

6-band models, respectively. We can see that the energy for the hole is lower than that for the electron. It caused by effective masses, which for the electron is larger. Also, we have been noted, that in the case of the model with intermediate spin-orbit interaction (6-band model) the energies are larger than in the 4-band model (with large spin-orbit interaction, when spin-off band are neglected). Those result obtained when polarization and deformation are accounted. If polarization and deformation are neglected, the hole energy in the 6-band model are smaller

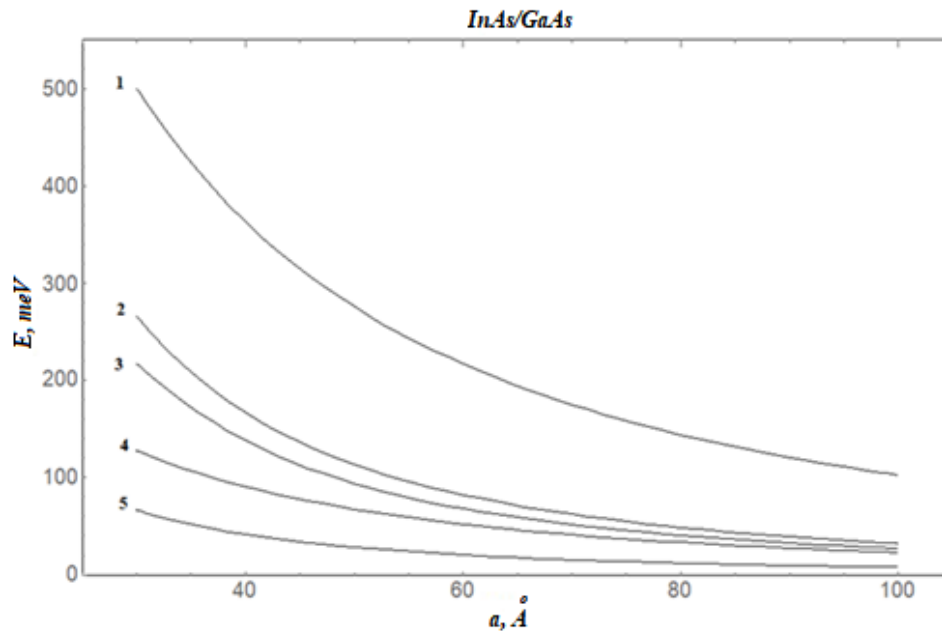


Fig.5. Dependence of ground state energy on QD radius for: 1 – for electron; 2 – singleband model for light hole; 3 – 6-band approximation model for hole; 4 – 4-band approximation model for hole; 5 – singleband model for heavy hole.

than 4-band [23]. Those results for hole are caused by the larger influence of the polarization in the 6-band model than deformation.

Conclusions

In this paper for InAs/GaAs heterosystem we perform calculation of electron and hole energies in single and multiband models with account both QD-matrix deformation and polarization charges on the surface. For electron the deformation effects are stronger. For holes the polarization are stronger. If we compare hole models, the deformation and polarization are partially compensated, but in the total effect the polarization is

stronger (curves 4 are higher than 2 in fig.2-3) in all models. Also, in the 6-band model total hole energies (with account polarization and deformation) are larger than in the case of 4-band model for all QD radiuses, especially for small QD radiuses the difference is signified. For large QD radiuses the difference is vanished.

Bilynskiy I.V. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of Physics Department;
Leshko R.Ya. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, docent of Physics Department;
Bandura H.Ya. – PhD student of Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University.

- [1] J.B. Xia and J.B. Li, *Electronic structure of quantum spheres with wurtzite structure*, Phys. Rev. B, 60, 11 540 (1999); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.11540>.
- [2] A. Lochmann, E. Stock, O. Schulz, F. Hopfer, D. Bimberg, V. Haisler, A. Toporov, A. Bakarov, and A. Kalagin, *Electrically driven single quantum dot polarised single photon emitter*, Electron. Lett., 42, 774 (2006); <https://doi.org/10.1049/el:20061076>.
- [3] M. Scholz *et al.*, Non-classical light emission from a single electrically driven quantum dot, Opt. Express, 15, 9107 (2007); <https://doi.org/10.1364/OE.15.009107>.
- [4] I. Bilynskiy, R. Leshko, & H. Bandura, *Influence of quantum dot shape on energy spectra of three-dimensional quantum dots superlattices*, Physics and Chemistry of Solid State, 21(4), 584 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.584-590>.
- [5] O. O. Dan'kiv, R. M. Peleshchak, *Strain-renormalized energy spectra of electrons and holes in InAs quantum dots in the InAs/GaAs heterosystem*, Technical Physics Letters, 31, 691 (2005);
- [6] I. D. Rukhlenko *et al.*, *Kinetics of pulse-induced photoluminescence from a semiconductor quantum dot*, Opt. Express 20, 27612 (2012); <https://doi.org/10.1364/OE.20.027612>.
- [7] A.S. Baimuratov, V.K. Turkov, I.D. Rukhlenko, A.V. Fedorov, *Shape-induced anisotropy of intraband luminescence from a semiconductor nanocrystal*, Opt. Lett., 37, 4645 (2012); <https://doi.org/10.1364/OL.37.004645>.
- [8] D. Press, T.D. Ladd, D. P. Y. Yamamoto, B. Zhang, *Complete quantum control of a single quantum dot spin using ultrafast optical pulses*, Nature, 456, 218 (2008); <https://doi.org/10.1038/nature07530>.

- [9] A.V. Baranov, A.V. Fedorov, I.D. Rukhlenko, Y. Masumoto, *Intraband carrier relaxation in quantum dots embedded in doped heterostructures*, Phys. Rev. B, 68, 205318 (2003); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.205318>.
- [10] A.J. Shields, *Semiconductor quantum light sources*, Nat. Photon., 1, 215 (2007); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.46>.
- [11] K.J. Vahala, *Optical microcavities*, Nature, 424, 839 (2003); <https://doi.org/10.1038/nature01939>.
- [12] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, *Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots*, Science, 290, 314 (2000); <https://doi.org/10.1126/science.290.5490.314>.
- [13] Z.L. Yuan et al., *Electrically Driven Single-Photon Source*, Science, 295, 102 (2002); <https://doi.org/10.1126/science.1066790>.
- [14] A.J. Bennett et al., *Microcavity single-photon-emitting diode*, Appl. Phys. Lett., 86, 181102 (2005); <https://doi.org/10.1063/1.1921332>.
- [15] P. Michler et al., *A Quantum Dot Single-Photon Turnstile Device*, Science, 290, 2282 (2000); <https://doi.org/10.1126/science.290.5500.2282>.
- [16] K. Tanabe, K. Watanabe, Y. Arakawa, *III-V/Si hybrid photonic devices by direct fusion bonding*, Scientific Rep., 2, 349 (2012); <https://doi.org/10.1038/srep00349>.
- [17] J. Jasieniak, B.I. MacDonald, S. E. Watkins, P. Mulvaney, *Solution-processed sintered nanocrystal solar cells via layer-by-layer assembly*, Nano Lett., 11(7), 2856 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl201282v>.
- [18] I. Gur, N.A. Fromer, M.L. Geier, A.P. Alivisatos, *Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution*, Science, 310, 462 (2005); <https://doi.org/10.1126/science.1117908>.
- [19] P. Prabhakaran, W.J. Kim, K.-S. Lee, P.N. Prasad, *Quantum dots (QDs) for photonic applications*, Opt. Mater. Express, 2, 578 (2012); <https://doi.org/10.1364/Ome.2.000578>.
- [20] S.A. McDonald et al., *Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics*, Nat. Mater., 4, 138 (2005); <https://doi.org/10.1038/nmat1299>.
- [21] O.L. Lazarenkova, A.A. Balandin, *Miniband formation in a quantum dot crystal*, Journal of Applied Physics, 89(10), 5509 (2001); <https://doi.org/10.1063/1.1366662>.
- [22] O.L. Lazarenkova, A.A. Balandin, *Electron and phonon energy spectra in a three-dimensional regimented quantum dot superlattice*, Phys. Rev. B, 66, 245319 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.245319>.
- [23] I. Bilynskiy, R. Leshko, H. Metsan, I. Shevchuk, *Hole States in Spherical Quantum Nanoheterosystem with Intermediate Spin-Orbital Interaction*, Physics and Chemistry of Solid State, 20(3), 227 (2019); <https://doi.org/10.15330/pcss.20.3.227-233>.
- [24] G.B. Grigoryan, E.M. Kazaryan, A.L. Efros, T.B. Yazeva, *Solid State Phys.*, 32(6), 1722 (1990)
- [25] J.M. Luttinger and W. Kohn, *Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields*, Phys. Rev., 97 (4), 869 (1955).
- [26] E. Menéndez-Proupin and C. Trallero-Giner, *Electric-field and exciton structure in CdSe nanocrystals*, Phys. Rev. B, 69, 125336 (2003); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.125336>.
- [27] R.Ya. Leshko, I.V. Bilynskiy, *The hole energy spectrum of an open spherical quantum dot within the multiband model*, Physica E, 1(110), 10 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.01.024>.

I.V. Білінський, Р.Я. Лешко, Г.Я. Бандура

Електронно-дірковий спектр з урахуванням деформації та поляризації у квантовій точці гетероструктури InAs/GaAs

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, м. Дрогобич, Україна,
galinka.bandura@gmail.com

У роботі досліджено сферичні квантові точки InAs в матриці GaAs. Енергії електронів і дірок в одно- і багатозонних моделях (із сильною, слабкою і проміжною спін-орбітальною взаємодією) розраховано з урахуванням як деформації матриці квантових точок, так і поляризаційних зарядів на поверхні квантових точок. Розглянуто залежність енергетичних рівнів електронів і дірок від радіуса квантової точки. Показано, що для електрона ефекти деформації сильніші, ніж поляризація. Для дірок ці ефекти протилежні. Енергії електронів і дірок порівнювалися в усіх моделях наближення.

Ключові слова: обмінна взаємодія, деформація, 4-зонна модель або багатозонна діркова модель, 6-зонна модель, поляризаційні заряди, напружений гетеросис.

R.G. Abaszade¹, M.B. Babanli¹, V.O. Kotsyubynsky², A.G. Mammadov¹, E. Gür³,
O.A. Kapush⁴, M.O. Stetsenko^{5,4}, R.I. Zapukhlyak²

Influence of gadolinium doping on structural properties of carbon nanotubes

¹Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan, abaszada@gmail.com

²Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, kotsyubynsky@gmail.com

³Eskisehir Osmangazi University, Eskisehir 26040, Turkey, emregur@ogu.edu.tr

⁴V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NASU, Kyiv, Ukraine, savchuk-olja@ukr.net

⁵Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, PR China, stetsenkomax@gmail.com

The paper presents an analysis of SEM, EDX, Raman scattering, and FTIR of Gadolinium-doped multi-walled carbon nanotubes obtained by hydrothermal method. The morphological characteristics of the materials were studied and their compositions were analyzed. Hydrothermal doping of MWCNTs with Gd causes the formation of 3D network architecture and sharply increases the content of oxygen surface functionality. An unidentified intense broad peak for Gd-doped material at 2940 cm⁻¹ was observed. The defect state of Gd-doped MWCNTs was studied by Raman spectroscopy.

Keywords: carbon nanotube, gadolinium, SEM, EDX, Raman analysis, FTIR.

Received 10 November 2022; Accepted 9 March 2023.

Introduction

Gadolinium-doped multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) are a type of nanomaterial that has attracted significant interest due to their potential applications in various fields. The doping of gadolinium ions onto the surface of MWCNTs has been studied for potential use in biomedical applications. The incorporation of gadolinium ions onto the surface of MWCNTs has been shown to enhance the magnetic resonance imaging (MRI) contrast of the nanotubes, making them useful for biomedical imaging [1] and drug delivery [2]. Additionally, gadolinium-doped MWCNTs have also been studied for their potential in cancer therapy [3]. Gd-doped multi-walled carbon nanotubes also have shown potential as a sensor material due to their unique properties, including high surface area, chemical stability, and sensitivity to various gases, including hydrogen, ammonia, and nitrogen dioxide [4]. The sensitivity of the material can be tuned by adjusting the

concentration of Gd dopant amounts and the surface functionalization of the nanotubes. By functionalizing the nanotubes with biomolecules such as antibodies or enzymes, the material can detect specific biomarkers or pathogens in biological samples [5].

Overall, the unique properties of gadolinium-doped MWCNTs make them a promising candidate for various applications. However, further research is needed to optimize the material properties depending on the synthesis method. There are several approaches for synthesizing gadolinium-doped MWCNTs, such as co-precipitation, hydrothermal method, chemical vapor deposition (CVD), arc discharge, laser ablation, and chemical functionalization.

The «common synthesis» methods (co-precipitation, chemical vapor deposition) involves the precipitation of gadolinium ions on the carbon nanotubes during the high-temperature catalyst-supported decomposition of carbon source in a pressurized vessel at high temperatures and pressures. Another approach of Gd-doped MWCNTs

obtaining by hydrothermal route allow using the commercial or previously synthesized MWCNTs [6]. The advantage of hydrothermal approach is the simply control of the amount of Gd dopant by adjusting the concentration of gadolinium precursors in the reaction chamber. The doping of MWCNTs with Gd can be realized at respectively low temperatures [7] using previously tested methods for doping graphene materials [8].

This article presents the results of gadolinium-doped MWCNTs obtained using hydrothermal method. A feature of the presented research is the use of a reaction temperature of 220 °C (close to the temperature of Teflon decomposition). The resulting materials were characterized using various techniques, including scanning electron microscopy (SEM), FTIR, and Raman spectroscopy.

I. Experimental details

Multi-walled carbon nanotubes were prepared accordingly to the next protocol. Ferrocene (0.3 g) and thiophene (0.6 ml) were dissolved in 15 ml of xylene to prepare the catalyst precursor solution. The solution was added to a flask and heat it at 100 °C for 1 h under stirring to evaporate the solvent and obtain a dry catalyst precursor. The catalyst precursor was loaded into a quartz vessel and transferred to the center of a quartz tube furnace preheated to 900 °C under an argon gas flow. Once the furnace reaches the desired temperature ethanol was introduced into the furnace using a syringe pump at a flow rate of 0.5 ml/min for 20 min. After the furnace cooled down to room temperature under argon flow the quartz vessel was removed from the furnace and MWCNTs were treated with a mixture of HCl and HNO₃ to remove any residual catalyst. The MWCNTs were rinsed with deionized water several times to remove any residual acids. At the final stage obtained product was washed with ethanol and dried at room temperature for 12 h.

Gadolinium-doped multi-walled carbon nanotubes (Gd-MWCNTs) was obtained using a hydrothermal approach.

Gadolinium nitrate hexahydrate (0.1 g) was dissolved in 50 ml of deionized water and stirred for 30 min to prepare the solution. 1 g of previously obtained MWCNTs was added to the Gd(NO₃)₃·6H₂O solution and sonicated for 1 h to obtain a homogeneous mixture. NaOH (2.5 g) was added to the MWCNTs / Gd(NO₃)₃·6H₂O mixture and stirred for 1 h to adjust the pH to about 12. The obtained colloidal solution was transferred to a Teflon-lined stainless steel autoclave and heat it at 220 °C for 12 h. After autoclave cool down to room temperature precipitate was filtered and a black solid product was collected. The product was rinsed with deionized water and ethanol several times to remove residual impurities. The product was dried at 60-70 °C for 12 h.

The resulting MWCNTs and Gd-MWCNTs were characterized using various techniques, such as scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and Raman spectroscopy. Raman spectra were measured on a confocal Raman spectrometer Nanfinder 30 (Tokyo Inst., Japan) with a 532 nm Nd:YAG laser (resolution about 0.5 cm⁻¹). The laser irradiation

power was less than 1 mW/cm², which made it possible to avoid local overheating of the samples. SEM and EDX analysis was carried out using a Scanning Electron Microscope by JEOL (Oxford Instruments, 15 kV SEI, WD equals 4,5mm). Fourier-IR absorption spectra of carbon nanotube samples were obtained in the range of 4000-1000 cm⁻¹ on a Varian-640IR IR spectrometer. The mixture of MWCNTs or Gd-MWCNTs and KBr (1:300 mass ratio) after vibrating milling was pressed into pellets (50±100 μm) and measured in the transmission mode.

II. Results and discussion

SEM investigations provide valuable information about the morphology as well as structure of MWCNTs, which is useful for understanding their physical and chemical properties and verifying the synthesis results. Figure 1, a-b shows the SEM of MWCNTs and Gd-MWCNTs samples, respectively. Both doped and non-doped MWCNTs show a foam-like morphology. The nanotube diameters in a range of 15-20 nm while the length could reach tens of micrometers were observed. The decrease of average diameter to 12-15 nm for Gd-doped MWCNTs is observed with simultaneous growth of tortuous compared to the non-doped sample. Gd-MWCNTs are wavy, entangled, interconnected with each other, and assembled into 3D network architecture. Similar morphology was analyzed in [9].

Table 1.
EDX data of elemental composition of MWCNTs and Gd-MWCNTs samples

No.	Sample	C Weight %	O Weight %	Gd Weight %
1.	MWCNTs	100	0	0
2.	Gd-MWCNTs	90	9,5	0,5

EDX analysis of pure MWCNTs shows the presence of carbon only with the trace Si (Fig. 1a, Tab.1). As well as the elemental analysis of the Gd-doped MWCNTs demonstrates the presence of C, O, and Gd which is an indication of surface functionalization with an oxygen-containing species as a side effect of the decoration with Gd (Fig. 1b, Tab.1). The presence of Si is a result of thermal treatment in a ceramic vessel. The additional possible reason for oxygen present is the presence of Gd₂O₃ clusters on the surface of the MWCNTs but it's only a minor factor taking into account the mass ratio of oxygen and gadolinium (9.5 and 0.5 mass %, respectively).

FTIR analysis was used to probe the surface functional group's presence for MWCNTs and Gd-MWCNTs samples (Fig.2). The broad peaks observed around 3400 and 1610 cm⁻¹ correspond to the O-H stretching and bending vibration of hydroxyl groups [10]. At the same time, these peaks are completely missing for Gd-MWCNTs which indicates the absence of surface hydroxyl functionalities. The sharp band at 1350 cm⁻¹ also is attributed to the presence of hydroxyl groups (-OH) on the MWCNT surface (the presence of carboxylate groups -COOH is also possible) [11].

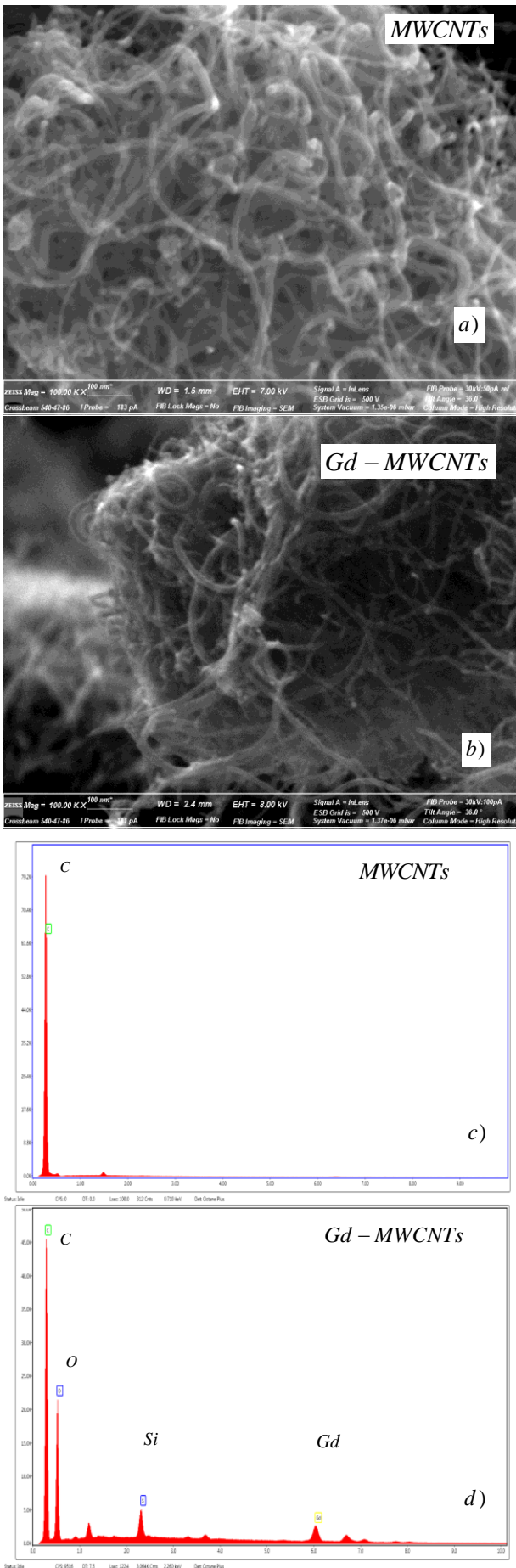


Fig. 1. SEM images (a-b) and EDX spectra (c-d) of MWCNTs and Gd-MWCNTs samples.

The peak at 1350 cm^{-1} is only traced for Gd-MWCNTs. Two intense broad peaks for this Gd-doped material are observed around 2940 and around 1900 cm^{-1} (Fig. 2). The first one can correspond to the overlapped peaks due to the presence of $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ bonds [12]. The other characteristic is not typical for MWCNT and can be attributed to the structural changes induced by the Gd-doping process.

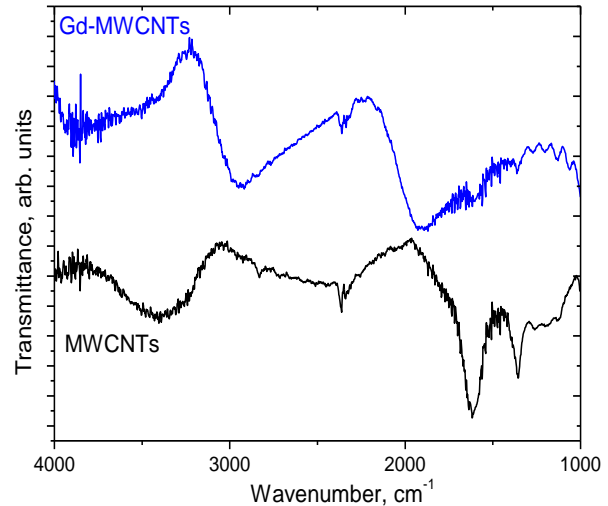


Fig.2. FTIR spectra of MWCNTs and Gd-MWCNTs samples.

For the characterization of the defect structure of MWCNTs and investigation of the influence of Gd doping the Raman spectroscopy was used [13]. Raman scattering spectra for MWCNTs and Gd-MWCNTs samples and also the Lorentz functions deconvolution results are presented in Fig.3.

The spectra consist of two intensive G and D peaks. The G-peak is a first-order high-frequency mode E_{2g} . Its feature for MWCNTs is splitting into two bands: G and its small high-frequency shoulder D'. The last line is associated with disorientation in carbon nanotubes [14]. Disordering and defects in nanotubes are also observed in bands I, D, and D". The I band is observed for nanotubes with a highly disordered structure and is recorded as a low-frequency shoulder of the D band [15]. Despite the D and D" bands being associated with the presence of structural defects, they have different origins. The D" band takes place when the packaging of a regular layer of graphite is broken by the defects (breaks of graphene sheets in nanotubes and graphene flakes). The D band is associated with lattice disorder or finite-size effects [16]. The analysis of Raman spectra shows that the ratio of intensities of the G and D peaks (I_G/I_D) increases after Gd doping, which indicates a decrease in defects [17] in MWCNT. The 2D and D+G lines were determined as second-order overtones, the presence of which is characteristic of such structures.

The peak intensity ratio I_G/I_D can indicate the level of disorder in graphite structure. Based on a unique opportunity from 2D peak for the characterization of graphene layers number the increasing ratio I_{2D}/I_D for Gd-doped MWCNT can indicate a decrease in the number of graphene sheets.

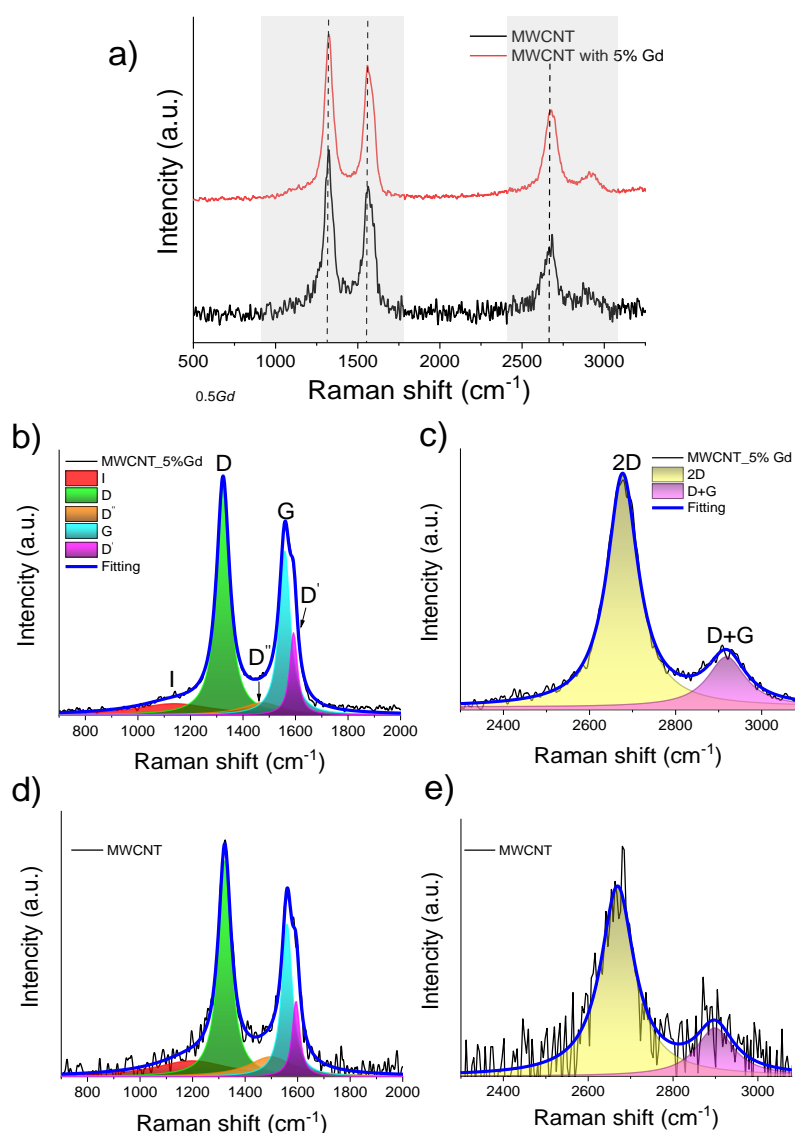


Fig.3. Raman spectra (a) and corresponding results of spectra deconvolution (c-e) for MWCNTs and Gd-MWCNTs samples.

Table 2.

The Raman Spectra Parameters of MWCNTs and Gd-MWCNTs samples

Raman mode parameters, cm ⁻¹	MWCNT	5% Gd doped MWCNT
I (peak position)	1198	1138.2
FWHM	343.8	349
D (peak position)	1322.4	1324.1
FWHM	57.9	58.9
D''(peak position)	1496.9	1472.9
FWHM	203.5	185.9
G (peak position)	1559	1559.3
FWHM	48.5	51.2
D' (peak position)	1594.1	1593
FWHM	35.2	35.5
2D (peak position)	2668.9	2676.9
FWHM	95.9	87.5
D+G (peak position)	2898.5	2918.3
FWHM	106.5	107.5
I _G /I _D	0.59	0.63
I _G /I _{D'}	2.77	2.87
I _{2D} /I _G	1.18	1.26

The properties of Raman scattering analyzes of the studied samples were analyzed and, as can be seen from the results of the studies, changes in the intensities in the scattering spectra and displacement of the peaks at higher frequencies are observed. The change of the peaks in the Raman scattering spectrum is related to the change in the concentration of defects.

The fitting procedure of D and G bands with Lorentzians peaks using OriginPro software allow to calculate the ratio of I_D and I_G integral intensities. These data were used for the average size of graphitic fragments along the basal plane (002) estimate [18]: $L(nm) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_{0.5Gd}^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$, where λ is the laser excitation wavelength. In all cases, the average lateral size of graphitic fragments for both samples are close to 20.0 ± 0.3 nm so the doping procedure probably doesn't affect dramatically on the structural properties of the materials

Conclusion

Gd-doped multiwall carbon nanotubes (average Gd content of 0.5 mass %) were obtained by hydrothermal approach (220 °C for 12 h) on the base of previously synthesized MWCNTs (catalytic ethanol decomposition at 900 °C in argon gas flow was used for CNT synthesis). Hydrothermal doping of MWCNTs with Gd causes the formation of 3D network architecture and the presence of oxygen-contained surface functionality (oxygen content of about 9 mass %). Simultaneously the hydroxyl group content for doped material is insignificant compared to the origin MWCNTs. The unidentified intense broad peak for Gd-doped material observed around 2940 cm⁻¹ can be the result of both doping- and hydrothermal treatment-

induced structural changes. The growth of defect concentration for Gd-doped MWCNTs was observed by Raman spectroscopy, but the changes in average lateral sizes of graphene crystallites (along (002) basal plane) were not observed.

Abaszade R.G. – Associate professor, PhD;
Babanli M.B. – Doctor of technical sciences, professor
Kotsyubynsky V.O. – Doctor of sciences, professor;
Mammadov A.G. – Doctor of technical sciences, professor;
Gür E. – Professor, PhD;
Kapush O.A. – Associate professor, PhD;
Stetsenko M.O. – Research, Assistant professor, PhD;
Zapukhlyak R.I. – PhD, Senior Researcher.

- [1] Y. Cao, L. Xu, Y. Kuang, D. Xiong, R. Pei, *Gadolinium-based nanoscale MRI contrast agents for tumor imaging*, Journal of Materials Chemistry B, 5(19), 3431 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7TB00382J>.
- [2] S. K. Debnath, R. Srivastava, *Drug delivery with carbon-based nanomaterials as versatile nanocarriers: progress and prospects*, Frontiers in Nanotechnology, 3, 644564 (2021); <https://doi.org/10.3389/fnano.2021.644564>.
- [3] Y. Hwang, S. H. Park, J. W. Lee, Applications of functionalized carbon nanotubes for the therapy and diagnosis of cancer, *Polymers*, 9(1), 13 (2017); <https://doi.org/10.3390/polym9010013>.
- [4] B. Liu, X. Liu, Z. Yuan, Y. Jiang, Y. Su, J. Ma, H. Tai, *A flexible NO₂ gas sensor based on polypyrrole/nitrogen-doped multiwall carbon nanotube operating at room temperature*, Sensors and Actuators B: Chemical, 295, 86 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.065>.
- [5] M. Pirzada, Z. Altintas, *Nanomaterials for healthcare biosensing applications*, Sensors, 19(23), 5311 (2019); <https://doi.org/10.3390/s19235311>.
- [6] F. Du, L. Zhang, L. Zhang, M. Zhang, A. Gong, Y. Tan, S. Zou, *Engineered gadolinium-doped carbon dots for magnetic resonance imaging-guided radiotherapy of tumors*, Biomaterials, 121, 109 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.07.008>.
- [7] R. G. Abaszade, O. A. Kapush, S. A. Mamedova, A. M. Nabiyev, S. Z. Melikova, S. I. Budzulyak, *Gadolinium doping influence on the properties of carbon nanotubes*, Physics and Chemistry of Solid State, 21(3), 404 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.404-408>.
- [8] R. G. Abaszade, A. G. Mamedov, I. Y. Bayramov, E. A. Khanmamedova, V. O. Kotsyubynsky, O. A. Kapush, V. M. Boychuk, E. Y. Gur, *Structural and electrical properties of sulfur-doped graphene oxide/graphite oxide composite*, Physics and Chemistry of Solid State, 23(2), 256 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.256-260>.
- [9] T. Hajilounezhad, R. Bao, K. Palaniappan, F. Bunyak, P. Calyam, M. R. Maschmann, *Predicting carbon nanotube forest attributes and mechanical properties using simulated images and deep learning*, npj Computational Materials, 7(1), 134 (2021); <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00603-8>.
- [10] M. Stetsenko, T. Margitych, S. Kryvyi, L. Maksimenko, Hassan, A.; Filonenko, S., et al. *Nanoparticle Self-Aggregation on Surface with 1,6-Hexanedithiol Functionalization*, Nanomaterials, 10, 512 (2020); <https://doi.org/10.3390/nano10030512>.
- [11] N. Abdolhi, M. Aghaei, A. Soltani, H. Mighani, E. A. Ghaemi, M. B. Javan, H. Balakheyli, *Synthesis and antibacterial activities of novel Hg (II) and Zn (II) complexes of bis (thiosemicarbazone) acenaphthenequinone loaded to MWCNTs*, Journal of Structural Chemistry, 60, 845 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0022476619050196>.
- [12] E. Abdel-Fattah, A. I. Alharthi., T. Fahmy, *Spectroscopic, optical and thermal characterization of polyvinyl chloride-based plasma-functionalized MWCNTs composite thin films*, Applied Physics A, 125(7), 475 (2019); <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2770-y>.
- [13] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information*, Carbon, 43(8), 1731 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>.
- [14] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, C. Galiotis, *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*, Carbon, 46(6), 833 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.012>.
- [15] K. Angon, *Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra*, Carbon, 31(4), 537 (1993); [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90106-K](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90106-K).
- [16] K. E. Kim, K. J. Kim, W. S. Jung, S. Y. Bae, J. Park, J. Choi, J. Choo, *Investigation on the temperature-dependent growth rate of carbon nanotubes using chemical vapor deposition of ferrocene and acetylene*, Chemical physics letters, 401(4-6), 459 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.11.113>.

- [17] Y. Yerlanuly, R. Y Zhumadilov, I. V. Danko, D. M. Janseitov, R. R. Nemkayeva, A. V. Kireyev, et al. *Effect of Electron and Proton Irradiation on Structural and Electronic Properties of Carbon Nanowalls*, *ACS omega*, 7(51), 48467 (2022); <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06735>.
- [18] V. O. Kotsyubynsky, V. M. Boychuk, I. M. Budzulyak, B. I. Rachiy, M. A. Hodlevska, A. I. Kachmar, M. A. Hodlevsky, *Graphene oxide synthesis using modified Tour method*, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 12(3), 035006 (2021); <https://doi.org/10.1088/2043-6262/ac204f>.

Р.Г. Абасзаде¹, М.Б.Бабанлі¹, В.О. Коцюбинський², А.Г. Маммадов¹, Е.Гюр³,
О.А. Капуш⁴, М.О.Стеценко^{5,4}, Р.І.Запужляк²

Вплив допування гадолінієм на структурні властивості вуглецевих нанотрубок

¹Азербайджанський державний університет нафти і промисловості, Баку, Азербайджан, abaszada@gmail.com

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна, kotsyubynsky@gmail.com

³Університет Ескишехир Османгази, Ескишехир, 26040, Туреччина, emregur@atauni.edu.tr

⁴Інститут фізики напівпровідників ім. В. Лашкарьова, НАНУ, Київ, Україна, savchuk-olja@ukr.net

⁵Ключова лабораторія оптоелектроніки, Коледж фізики та оптоелектроніки, Шеньчженський університет, Шеньжень, Китай, stetsenkomax@gmail.com

В роботі здійснено систематичне вивчення методами SEM, EDX, комбінаційного розсіювання та FTIR багат шарових вуглецевих нанотрубок легованих гадолінієм, отриманих з використанням гідротермального методу. Досліджено морфологічні характеристики матеріалів та проаналізовано їх склад. Гідротермальний варіант легування багат шарових вуглецевих нанотрубок гадолінієм викликає формування тримірної архітектури матеріалу та різко підвищує вміст поверхневих функціональних груп. Спостерігався неідентифікований інтенсивний широкий пік для матеріалу, легованого Gd при 2940 см⁻¹. Методом комбінаційної спектроскопії досліджено дефектний стан багат шарових вуглецевих нанотрубок легованих гадолінієм.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, допування гадолінієм, SEM, EDX, Раманівська спектроскопія, FTIR.

С. Ковачов, І. Богданов, І. Бардус, Д. Дрожча, К. Тиховод, А. Хрекін,
В. Бондаренко, І. Косоков, Я. Сичікова

Про механізм синтезу періодичних оксидних нанокристалітів на поверхні монокристалічного InP

Бердянський державний педагогічний університет, Бердянськ, Україна, yanasuchikova@gmail.com

Нами було отримано унікальні періодичні оксидні нанокристаліти на поверхні фосфіду індію. У статті досліджуються морфологічні характеристики одержаних структур та компонентний склад. Основна увага в статті зосереджена на поясненні механізму формування періодичних структур, які упаковані по типу «паркет». Запропоновано механізм, який ґрунтується на ковзанні джерел дислокаційних петель прямокутної форми. Розглянуто систему головної та вторинних (набігаючих) дислокацій, які спричиняють появу сходинок. Також запропоновано математичну інтерпретацію описаної моделі.

Ключові слова: фосфід індію, періодичні структури, дислокації, електрохімічне травлення, поруватий оксид.

Подано до редакції 29.10.2022; прийнято до друку 6.03.2023.

Вступ

Потреба у нових «розумних» матеріалах зумовлена зростаючим попитом на високотехнологічну електроніку [1, 2]. Композитні матеріали знайшли широке використання у приладах фотоніки [3, 4]. Гетероструктури широко використовуються як матеріали для лазерів [5, 6]. Планарні наноструктури представляють значний інтерес для тонкоплівкових технологій, зокрема для створення світлодіодів [7, 8]. Останнім часом увага дослідників зосереджується на матеріалах з розвинутою архітектурою поверхні [9, 10]. Сьогодні успішно синтезують наноголки [11], нановіскери [12], структури подібні квітам [13], поруваті поверхні [14, 15] тощо. Крім того, набувають значної популярності періодичні структури [16, 17]. Перевага таких структур над іншими видами наноструктурованих наноматеріалів зумовлюється можливістю контролювати довжини хвиль, кути випромінювання тощо [18, 19].

Розуміння цих трендів ставить перед науковцями дві задачі: (1) підбір ефективних недорогих методів синтезу, що дозволяють створювати періодичні

наноструктури із керованими властивостями [20, 21]; (2) підбір компонентів системи підкладки/наноструктура з добре узгодженими параметрами [22].

Сьогодні активно досліджуються методи синтезу оксидних напівпровідників та інтеграція їх на підкладки [23 – 25]. Так, популярними об'єктами досліджень є Ga_2O_3 [26, 27], In_2O_3 [28], ZnO [29], CdO [30], TiO_2 [31] тощо. Такі напівпровідники демонструють чудову здатність до наноструктурування, є хімічно і термічно стабільними [32, 33]. Крім того, оксидні плівки на поверхні напівпровідника проявляють пасивуючі властивості та дозволяють продовжувати строки служби приладів [34, 35]. Єдиною проблемою при формуванні таких гетероструктур є, як правило, невідповідність кристалічних ґраток, що спричинює появу великої кількості напружених станів на межі розділу двох компонентів гетероструктури [36]. З іншого боку, така ситуація може ефективно використовуватися при формуванні структур з нестандартною морфологією [37, 38]. У цьому випадку дефекти вихідного напівпровідника (підкладки) є джерелами зародження наноструктури на поверхні [39]. Ефективне

використання цього явища є доволі складною задачею та потребує детального вивчення.

У цій роботі ми повідомляємо про синтез періодичних структур на поверхні фосфіду індію, які упаковані по типу паркет. Такі структури є перспективними для вивчення так як періодичність може ефективно використовуватися для створення фотокаталітичних гетероструктур та хвилеводів. Ми даємо якісну та кількісну інтерпретацію механізму утворення оксидної паркетної структури на поверхні високолегованого фосфіду індію.

I. Експеримент

Періодичні паркетні структури формували комбінованими хімічними методами травлення. Було використано стандартну електрохімічну комірку, виконану з тefлону. Комірка заповнювалася електролітом. Після цього починали процеси травлення з послідовним осадженням продуктів реакції на поверхню зразка. Перший етап проводили у режимі електрохімічного анодування при постійній густині струму. На другому етапі використовували просте електрохімічне травлення без дії струму. Розчин електроліту протягом обох етапів не міняли. У таблиці 1 наведено умови хімічної обробки зразків.

Перед експериментом зразки очищували промиванням в розчині оцту, потім знежирювали за допомогою етилового спирту. Відразу після цього розпочинали експеримент. Після припинення експерименту зразки висушували та зберігали на відкритому повітрі.

Дослідження поверхневої морфології виконували на мікроскопі Jeol (Японія), оснащеним спектрометром NCA Energy 350 виробництва Oxford Instruments Analytical (Великобританія). Методом растрової електронної мікроскопії з використанням сигналів вторинних електронів (SEI) було отримано топографічні зображення поверхні синтезованих наноструктур. Дані щодо неоднорідності та складу поверхні було отримано в режимі обернено розсіяних електронів (BEC). Енергія пучка електронів була вибрана в діапазоні (10-15) кеВ. Визначення елементного складу зразків виконували за допомогою енергодисперсійного спектрометру при прискорюючій напрузі (15-20) кВ і струмі пучка (1-3) нА. Кількісний аналіз хімічного складу поверхні зразка виконували шляхом порівняння характеристичних ліній зразка та стандартів.

II. Результати

Рис. 1 демонструє SEM-зображення поверхні InP після електрохімічної обробки. Можна бачити, що на поверхні було сформовано масивні кристалічні нанодрти, які розташовані по типу паркет. У таблиці 2 наведено геометричні розміри утворених структур.

Таким чином, можна бачити, що нанодрти мають форму правильної призми. Цікаво відмітити, що дроти мають пористу структуру з розміром пор 80-120 нм.

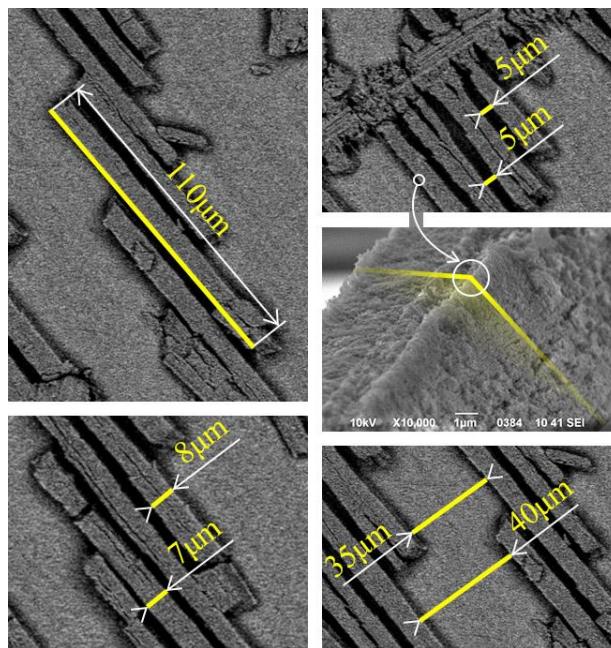


Рис. 1. SEM-зображення утвореної періодичної структури на поверхні InP.

Таблиця 2.

Геометричні розміри нанодротів

Характеристика	Розмір, мкм
Товщина нанодрота	8–10
Висота нанодрота	7–10
Довжина нанодрота	110–130
Відстань між сусідніми дротами	3
Відстань між «паркетними шарами»	20–50

На рис. 2 наведено результати EDX аналізу поверхні утвореної структури в точці на поверхні кристаліту. Можемо бачити, що кристаліти утворені оксидом індію з невеликим вмістом фосфору. Це певним чином свідчить про механізм утворення періодичних нанокристалітів на поверхні фосфіду

Таблиця 1.

Умови експерименту

Етапи	Електроліт	Щільність струму, j, mA/cm ²	Час, хв	Додаткові умови
1 етап	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH=1:1:2	150	10	Перемішування електроліту, у якості катоду використовували платину
2 етап	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH=1:1:2	0	10	Кімнатна температура, темрява

індію. Під час першого етапу травлення спостерігається активне витравлювання атомів індію та фосфору, що призводить до насичення електроліту. Далі відбувається альтернативний процес – а саме осідання продуктів реакції на поверхню.

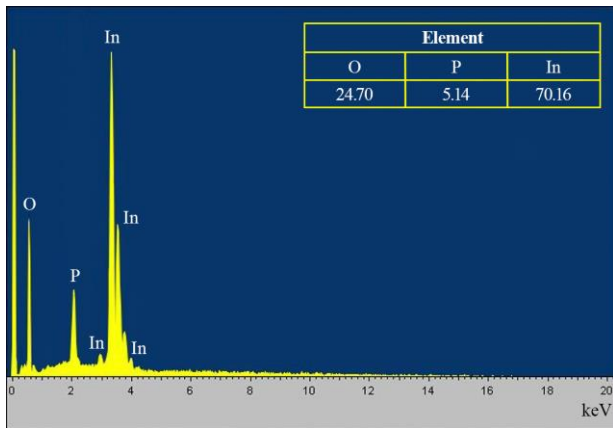


Рис. 2. Результати EDX-аналізу в точці на поверхні кристаліту.

III. Обговорення

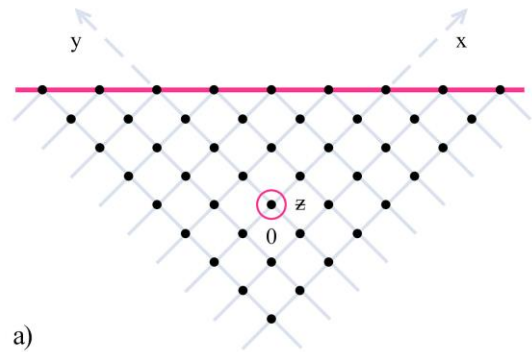
3.1 Механізм утворення періодичних структур на поверхні фосфіду індію по типу «паркет»

Монокристалічні напівпровідники, леговані до високих концентрацій неосновних носіїв заряду характеризуються наявністю великої кількості дислокацій. У експерименті ми використовували пластини InP з орієнтацією поверхні (111) (рис. 3а). В об'ємі такого зразка будуть спостерігатися джерела дислокаційних петель прямокутної форми, систему ковзання яких можна представити як поверхню паралелограма з гранями вздовж плоскостей (101) та (110) (рис. 3б).

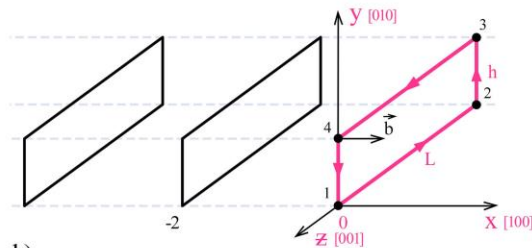
Дислокаційні петлі мають тенденцію до розповсюдження та руху завдяки дії сил взаємного відштовхування. Такий рух відбувається в напрямку поверхні зразка та припиняється в момент виходу дислокації на поверхню (рис. 3 в). Вихід першої (головної петлі дислокації) на поверхню спричинить появу сходинки. Три інші петлі (набігаючі) в системі дислокації закріплюються і їхніх рух припиняється. Таким чином можемо спостерігати скупчення дислокацій.

Також з рис. 3б можна зробити важливе спостереження. Дислокаційна петля під час руху до поверхні зразка не зміщується вздовж напрямків [010] і [001] (на рис. 3б вісі OY і OZ відповідно). Суперпозиція компонент сил Піча-Келлера у цьому випадку дорівнює нулю по всіх напрямках, крім напрямку [100] (вісь OX). Це спричинить порушення симетрії дислокаційних первинної та набігаючої петель, що дозволить зміщення набігаючої петлі вздовж напрямку [010]. При подальшому ковзанні набігаючої дислокації вона потрапить у систему ковзання, вільну від перешкоди, що спричинена головною петлею скупчення дислокацій. Далі, під дією наступної дислокаційної петлі, вона буде просуватися в об'ємі зразка до виходу на поверхню.

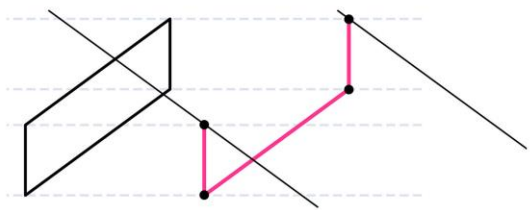
Наступні дислокаційні петлі будуть рухатися за тим самим механізмом.



a)



b)



c)

Рис.3. Модель закріплення дислокаційних петель: а) розташування плоскостей ковзання дислокацій; б) дислокаційні петлі в об'ємі n-InP (111) (; в) Закріплення дислокації на поверхні зразка, що спричинить появу сходинки.

Таким чином, джерела дислокаційних петель будуть ініціювати появу на поверхні зразка сходинок, що є періодичними ділянками неоднорідної деформації (рис. 4а). Це, в свою чергу дозволить сформувати рельєф поверхні зразка з періодичною архітектурою (рис. 4б).

Реальні кристали окрім ковзаючих дислокацій мають в об'ємі й інші види дефектів. Це спричиняє порушення симетрії взаємного розташування дислокаційних петель (ненульова суперпозиція компонент сили Піча-Келлера) (рис. 4с). Зміщення буде відбуватися вздовж напрямку ковзання [001]. Таким чином, на поверхні InP (111) буде спостерігатися укладання нанокристалічних дрітків у вигляді паркетних шаблів.

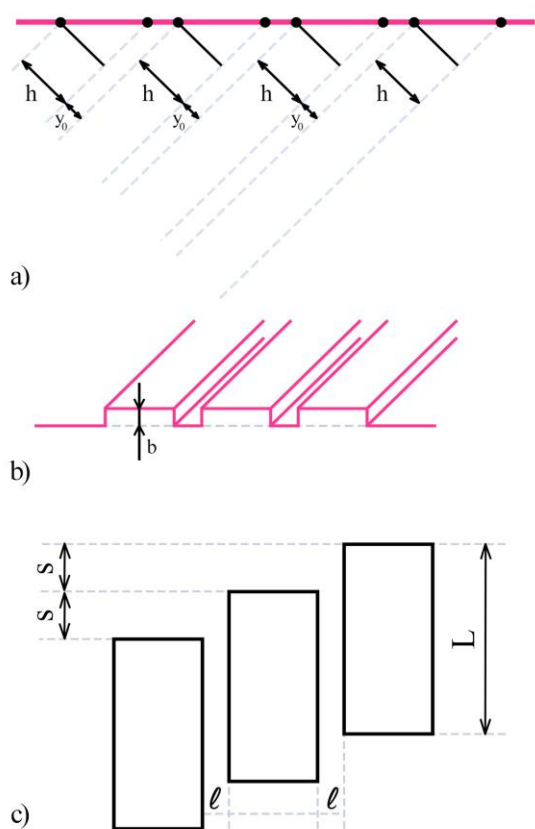


Рис.4. Система дислокаційних петель на поверхні InP (111) (а); схематичне зображення рельєфу поверхні з паркетними періодичними кристалітами (б) та відносно зміщення сходинок, що спричинено зміщенням головної і набігаючої дислокаційних петель (с).

3.2 Математична інтерпретація утворення паркетних періодичних наноструктур

Виходячи з цих міркувань, можемо представити описаний механізм математичною моделлю. Так, на одиниці довжини лінії дислокації діє компонент сили Піча-Келлера:

$$f_i = e_{ikl} \tau_k \sigma_{lm} b_m \quad (1)$$

де e_{ikl} – символ Леві-Чивіті; τ_k – компоненти одиничного вектору; σ_{lm} – компоненти тензора механічних напруг; b_m – компоненти вектору Бюргерса.

Суперпозиція компонент сили Піча-Келлера, яка діє на дислокаційну петлю вздовж напрямку [010] описується виразом:

$$F_y = -b^2 B \frac{h(3d^2+h^2)}{(d^2+h^2)^2} L, \quad (2)$$

$$B = \frac{\mu}{2\pi(1-\sigma)}$$

де b – модуль вектора Бюргерса; μ – модуль зсуву; σ – коефіцієнт Пуассона; h – розмір дислокаційної петлі вздовж напрямку [010]; d – відстань між дислокаційними петлями; L – розмір дислокаційної петлі [001].

Компонента сили Піча-Келлера на ділянці (1-2) (рис.3б) описується виразом:

$$F_y^{(1-2)} = -b^2 B \frac{(h+y_0)[3d^2+(h+y_0)^2]}{[d^2+(h+y_0)^2]^2} L, \quad (3)$$

де y_0 – модуль відстані дислокаційної петлі від ділянки (3-4) до площини ZOX.

Відповідно для ділянки (3-4) компонента сили Піча-Келлера (рис.3б) описується виразом:

$$F_y^{(3-4)} = b^2 B \frac{y_0(3d^2+y_0^2)}{(d^2+y_0^2)^2} L. \quad (4)$$

Виходячи з цього умова закріплення дислокаційної петлі відповідає виразу:

$$F_y^{(1-2)} + F_y^{(3-4)} = 0. \quad (5)$$

Важливим спостереженням є те, що довжина однієї паркетної шаблі дорівнює довжині ділянок (1-2) і (3-4) дислокаційних петель.

Сила Піча-Келлера, яка діє на дислокаційну петлю, паралельно напрямку [010]:

$$F_y = \pm b^2 B \frac{y(3d^2+y^2)}{(d^2+y^2)^2} L, \quad (6)$$

Екстремуми функції $F(y)$ мають значення:

$$y_1 = \sqrt{(2\sqrt{3}-3)}d \approx 0,681d,$$

$$y_2 = -\sqrt{(2\sqrt{3}-3)}d \approx -0,681d,$$

Умова стійкої рівноваги відносно зсуву дислокаційної петлі вздовж напрямку [010]:

$$y_0 = 0,681d - \frac{h}{2}. \quad (7)$$

Враховуючи, що кут між поверхнею зразка та площинами ковзання дислокацій дорівнює 45° , відстань між шаблями має значення:

$$l = \sqrt{2}y_0 = \sqrt{2}(0,681d - 0,5h) \quad (8)$$

Також можемо оцінити значення повздовжнього зміщення S дислокаційної петлі:

$$S = 2(h + y_0) = 2(0,5h) + 0,681d \quad (9)$$

Величини d і h приблизно рівні одна одній, що дає нам значення відстані між шаблями:

$$l \approx 0,256h; \quad S \approx 2,362h. \quad (10)$$

Можемо бачити, що проведене моделювання дає нам повну відповідність розрахункових та експериментальних значень.

Висновки

У роботі описано механізм формування на поверхні високолегованого монокристалічного фосфіду індію періодичних наноструктур, що є оксидними утвореннями та упаковані на поверхні по типу паркет. Досліджено морфологічні характеристики утворених нанодротів. Зокрема показано, що товщини нанодротів мають середнє значення 10 мкм, довжина знаходиться у діапазоні (100 – 130) мкм. EDX-аналіз показав, що нанодроти складаються переважно з атомів індію та кисню. Потребує подальшого дослідження фазовий склад утворених наноконструктив.

Запропоновано дислокаційний механізм формування нанодротів. Згідно цього механізму, рух дислокацій відбувається в напрямку поверхні зразка та припиняється в момент виходу дислокації на поверхню. Це спричиняє «набігання» наступних дислокацій, що призводить до появи на поверхні «сходинок». Ці сходинок є джерелами формування наноструктур, що розташовані на поверхні з певним періодом.

Дана математична інтерпретація запропонованого механізму та теоретично оцінено повздовжнє зміщення дислокаційної петлі та відстань між щаблями. Проведене моделювання дає повну відповідність розрахункових та експериментальних значень.

Подяка

Дослідження проведено завдяки підтримці Міністерства освіти на науки України, а саме реалізації держбюджетних наукових проєктів №0122U000129 «Пошук оптимальних умов синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників A3B5, A2B6 і кремнію для фотоники і сонячної енергетики».

№ 0121U109426 «Теоретико-методичні засади системної фундаменталізації підготовки майбутніх фахівців у галузі наноматеріалознавства до продуктивної професійної діяльності».

Ми також дякуємо Збройним Силам України за забезпечення безпеки для виконання цієї роботи. Ця робота стала можливою лише завдяки стійкості та мужності Української Армії.

Ковачов С.С. – Науковий співробітник Бердянського державного педагогічного університету;

Богданов І.Т. – Доктор педагогічних наук, професор, Ректор Бердянського державного педагогічного університету;

Бардус І.О. – Доктор педагогічних наук, доцент, Професор кафедри комп'ютерних технологій в управлінні та навчанні й інформатики Бердянського державного педагогічного університету;

Дрожча Д.С. – Магістрант кафедри фізики та методики навчання фізики Бердянського державного педагогічного університету;

Тиховод К.М. – Старший лаборант кафедри фізики та методики навчання фізики Бердянського державного педагогічного університету;

Хрекін А.В. – Провідний фахівець кафедри фізики та методики навчання фізики Бердянського державного педагогічного університету;

Бондаренко В.В. – Асистент кафедри фізики та методики навчання фізики Бердянського державного педагогічного університету;

Косогов І.Г. – Старший науковий співробітник кафедри фізики та методики навчання фізики Бердянського державного педагогічного університету;

Сичікова Я.О. – Доктор технічних наук, професор, Проректор з наукової роботи Бердянського державного педагогічного університету. .

- [1] E. Monaico, I. Tiginyanu, V. Ursaki, *Porous semiconductor compounds*, *Semiconductor Science and Technology*, 35(10), 103001 (2020); <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab9477>.
- [2] Z. T. Karipbayev et al., *Optical, Structural, and Mechanical Properties of Gd₃Ga₅O₁₂ Single Crystals Irradiated with 84 Kr⁺ Ions*, *Physica Status Solidi (b)*, 2100415 (2022); <https://doi.org/10.1002/pssb.202100415>.
- [3] Y. He, M. Tsutsui, Y. Zhou, X. S. Miao, *Solid-state nanopore systems: from materials to applications*, *NPG Asia Materials*, 13(1), 1-26 (2021); <https://doi.org/10.1038/s41427-021-00313-z>.
- [4] G.-H. Lee et al., *Multifunctional materials for implantable and wearable photonic healthcare devices*, *Nature Reviews Materials*, 5 (2), 149 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0167-3>.
- [5] Y. Liu et al., *Room temperature nanocavity laser with interlayer excitons in 2D heterostructures*, *Science Advances*, 5(4), (2019); <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav4506>.
- [6] D. Stange et al., *GeSn/SiGeSn Heterostructure and Multi Quantum Well Lasers*, *ACS Photonics*, 5 (11), 4628 (2018); <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b01116>.
- [7] Y. Suchikova, V. Kidalov, and G. Sukach, *Blue Shift of Photoluminescence Spectrum of Porous InP*, *ECS Transactions*, 25 (24), 59 (2009); <https://doi.org/10.1149/1.3316113>.
- [8] B. K. SaifAddin et al., *Fabrication technology for high light-extraction ultraviolet thin-film flip-chip (UV TFCC) LEDs grown on SiC*, *Semiconductor Science and Technology*, 34(3), 035007 (2019); <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aaf58f>.
- [9] Y. Suchikova, *Provision of environmental safety through the use of porous semiconductors for solar energy sector*, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6, 5 (84) 26–33 (2016); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.85848>.
- [10] T. Sato, X. Zhang, K. Ito, S. Matsumoto, Y. Kumazaki, *Electrochemical formation of N-type GaN and N-type InP porous structures for chemical sensor applications*. In 2016 IEEE SENSORS (1-3) (2016); <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2016.7808443>.

- [11] J.-J. Zhang et al., *Oriented arrays of Co₃O₄ nanoneedles for highly efficient electrocatalytic water oxidation*, *Chemical Communications*, 55 (27), 3971 (2019); <https://doi.org/10.1039/c9cc00791a>.
- [12] W. Huang, C. Gatel, Z.-A. Li, and G. Richter, *Synthesis of magnetic Fe and Co nano-whiskers and platelets via physical vapor deposition*, *Materials & Design*, 208, 109914 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109914>.
- [13] M. Kwoka, E. Comini, D. Zappa, and J. Szuber, *Flower-like ZnO Nanostructures Local Surface Morphology and Chemistry*, *Nanomaterials*, 12 (15), 2666 (2022); <https://doi.org/10.3390/nano12152666>.
- [14] S. Yana, *Porous indium phosphide: Preparation and properties*. Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties, and Characterization Techniques, 283 (2016); https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0_28.
- [15] S. Vambol, et al., *Research into effect of electrochemical etching conditions on the morphology of porous gallium arsenide*, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6, 5 (90), 22 (2017); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.118725>.
- [16] A. Gapeeva et al., *Electrochemical Surface Structuring for Strong SMA Wire–Polymer Interface Adhesion*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (18), 21924 (2021); <https://doi.org/10.1021/acsami.1c00807>.
- [17] D. Wu et al., *Self-organization of polymer nanoneedles into large-area ordered flowerlike arrays*, *Applied Physics Letters*, 95 (9), 091902 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3213394>.
- [18] X. Liang, R. Dong, and J. C. Ho, *Self-Assembly of Colloidal Spheres toward Fabrication of Hierarchical and Periodic Nanostructures for Technological Applications*, *Advanced Materials Technologies*, 4 (3), 1800541 (2019); <https://doi.org/10.1002/admt.201800541>.
- [19] I.-T. Chen, E. Schappell, X. Zhang, and C.-H. Chang, *Continuous roll-to-roll patterning of three-dimensional periodic nanostructures*, *Microsystems & Nanoengineering*, 6 (1), (2020); <https://doi.org/10.1038/s41378-020-0133-7>.
- [20] Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach, *Influence of type anion of electrolit on morphology porous inp obtained by electrochemical etching*, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 1(4), 78 (2009).
- [21] S. S. Kovachov et al., *Chemical evaluation of the quality of nanostructures synthesized on the surface of indium phosphide*, *Archives of Materials Science and Engineering*, 1 (110), 18 (2021); <https://doi.org/10.5604/01.3001.0015.3592>.
- [22] Y. Suchikova, S. Kovachov, I. Bohdanov, *Formation of oxide crystallites on the porous GaAs surface by electrochemical deposition*. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 12, (2022); <https://doi.org/10.1177/18479804221127307>.
- [23] Y. Suchikova, S. Vambol, V. Vambol, N. Mozaffari, and N. Mozaffari, *Justification of the most rational method for the nanostructures synthesis on the semiconductors surface*, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 1-2 (92), 19 (2019); <https://doi.org/10.5604/01.3001.0013.3184>.
- [24] S. O. Vambol et al., *Formation of Filamentary Structures of Oxide on the Surface of Monocrystalline Gallium Arsenide*, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9 (6), 06016–1 (2017) [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(6\).06016](https://doi.org/10.21272/jnep.9(6).06016).
- [25] J. Zhang et al., *Boosting the catalytic activity of a step-scheme In₂O₃/ZnIn₂S₄ hybrid system for the photofixation of nitrogen*, *Chinese Journal of Catalysis*, 43 (2), 265 (2022); [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(21\)63801-9](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(21)63801-9).
- [26] A. Usseinov et al., *Vacancy Defects in Ga₂O₃: First-Principles Calculations of Electronic Structure*, *Materials*, 14 (23), 7384 (2021); <https://doi.org/10.3390/ma14237384>.
- [27] A. Usseinov et al., *Ab-Initio Calculations of Oxygen Vacancy in Ga₂O₃ Crystals*, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 58 (2), 3 (2021); <https://doi.org/10.2478/lpts-2021-0007>.
- [28] V. Kumar, S. M. Majhi, K.-H. Kim, H. W. Kim, and E. E. Kwon, *Advances in In₂O₃-based materials for the development of hydrogen sulfide sensors*, *Chemical Engineering Journal*, 404, 126472 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126472>.
- [29] I.V. Rogozin, *Nitrogen-doped p-type ZnO thin films and ZnO/ZnSe p-n heterojunctions grown on ZnSe substrate by radical beam gettering epitaxy*, *Thin Solid Films*, 517(15), 4318 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.12.002>.
- [30] Z. Zhang, M. Wang, F. Wang, *Plasma-assisted construction of CdO quantum dots/CdS semi-coherent interface for the photocatalytic bio-CO evolution*, *Chem Catalysis*, 2, 1 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.04.001>.
- [31] V. Serga, R. Burve, A. Krumina, M. Romanova, E. A. Kotomin, A. I. Popov, *Extraction–pyrolytic method for TiO₂ polymorphs production*, *Crystals*, 11(4), 431 (2021); <https://doi.org/10.3390/cryst11040431>.
- [32] Y. Suchikova, A. Lazarenko, S. Kovachov, A. Usseinov, Z. Karipbaev, and A. I. Popov, *Formation of porous Ga₂O₃/GaAs layers for electronic devices*, in 2022 IEEE 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET), Lviv-Slavske, Ukraine, Feb. 22–26, (2022); <https://doi.org/10.1109/tcset55632.2022.9766890>.
- [33] B. Khorshidi, I. Biswas, T. Ghosh, T. Thundat, and M. Sadzadeh, *Robust fabrication of thin film polyamide-TiO₂ nanocomposite membranes with enhanced thermal stability and anti-biofouling propensity*, *Scientific Reports*, 8 (1), (2018); <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18724-w>.

- [34] A. Uzum, I. Kanmaz, *Passivation properties of HfO₂-SiO₂ mixed metal oxide thin films with low reflectivity on silicon substrates for semiconductor devices*, Thin Solid Films, 738, 138965 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138965>.
- [35] R. J. Theeuwes et al., *PO_x/Al₂O₃ stacks for surface passivation of Si and InP*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 246, 111911 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111911>.
- [36] C. Wang, L. Peng, Q. Qian, J. Du, S. Wang, and Y. Huang, *Tuning the Carrier Confinement in GeS/Phosphorene van der Waals Heterostructures*, Small, 14 (10), 1703536 (2018); <https://doi.org/10.1002/smll.201703536>.
- [37] D. Coelho, J. P. R. S. Gaudêncio, S. A. Carminati, F. W. P. Ribeiro, A. F. Nogueira, and L. H. Mascaro, *Bi electrodeposition on WO₃ photoanode to improve the photoactivity of the WO₃/BiVO₄ heterostructure to water splitting*, Chemical Engineering Journal, 399, 125836 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125836>.
- [38] L. Maduro, M. Noordam, M. Bolhuis, L. Kuipers, and S. Conesa-Boj, *Position-Controlled Fabrication of Vertically Aligned Mo/MoS₂ Core-Shell Nanopillar Arrays*, Advanced Functional Materials, 32 (5), 2107880 (2021); <https://doi.org/10.1002/adfm.202107880>.
- [39] Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, and G. A. Sukach, *Influence of dislocations on the process of pore formation in n-InP (111) single crystals*, Semiconductors, 45(1), 121 (2011); <https://doi.org/10.1134/s1063782611010192>.

S. Kovachov, I. Bohdanov, I. Bardus, D. Drozhcha, K. Tikhovod, A. Khrekin,
V. Bondarenko, I. Kosogov, Y. Suchikova

About synthesis mechanism of periodic oxide nanocrystallites on surface of single-crystal

Berdyansk State Pedagogical University, Berdyansk, Ukraine, yanasuchikova@gmail.com

We have obtained unique periodic oxide nanocrystallites on the surface of indium phosphide. The morphological characteristics of the structures obtained and their component composition are investigated in the article. The main attention is focused on explaining the mechanism of the periodic structures, which are packed by the 'parquet floor' type. The mechanism based on sliding the sources of rectangular-shaped dislocation loops has been proposed. The system of the main and secondary (ingoing) dislocations that cause the formation of the steps has been considered. The mathematical interpretation of the described model has also been proposed.

Keywords: indium phosphide, nanocrystallites, periodic structures, nanowires.

О.С. Черненко, В.В. Калінчак, О.К. Копійка, М.В. Розізнаний, А.В. Федоренко

Каталітичне окислення ацетону і етанолу на платиновому дроті

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна, tephys@onu.edu.ua

Отримані вольт-амперні характеристики тонкого довгого платинового дроту повітрі з малими домішками парів ацетону чи етанолу. Використовуючи квадратичну залежність опору платини від температури розраховані температурно-струмові залежності для дроту. При концентраціях парів горючого газу вище певного значення ці залежності проявляють гістерезисний характер. Використовуючи припущення про повне окислення ацетону та етанолу на платині, як каталізаторі, та перший порядок реакції окислення, виконаний аналіз температурно-струмових залежностей. Різниця температур високо та низькотемпературного стаціонарних режимів каталітичного окислення на дротині дозволяє оцінювати концентрацію домішки в суміші. В результаті побудована експериментальна залежність критичного значення сили струму каталітичного займання та погасання газової суміші на платині від концентрації домішки. При її аналітичному описі можна доволі точно оцінити видимі значення енергії активації та передекспонентного множника реакції окислення в широкому температурному діапазоні. Запропоновано метод визначення кінетичних параметрів реакції окислення по знайдених експериментально параметрам виродження критичних умов.

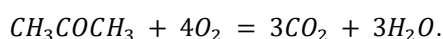
Ключові слова: каталізатор, платиновий дріт, діаметр, мала домішка газу, ацетон, етанол, займання, погасання, горіння.

Подано до редакції 12.09.2023; прийнято до друку 8.03.2023.

Вступ

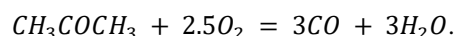
Чисті метали, особливо платина, є найбільш поширеними каталізаторами окислення летючих органічних сполук. Часто на поверхню оксидного каталізатора додають наночастинки платини, що значно прискорює окислення сполуки [1-4].

В роботі [5] досліджувалася кінетика каталітичного горіння ацетону та толуолу при низьких концентраціях в повітрі (парціальний тиск від 10 до 101 Па) на каталізаторах $Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y$ при температурах від 423 до 483 К. Видимі порядок реакції та енергія активації для горіння ацетону та толуолу над каталізатором змінювалися в залежності від парціального тиску домішки на вході і температури реакції, відповідно. Тут приймалося, що каталітичне горіння ацетону в повітрі протікає згідно брутто-реакції:



Тепловий ефект реакції 1829.4 кДж/моль. Отримана енергія активації реакції окислення ацетону 96 – 109 кДж/моль.

В роботі [6] досліджені вольт-амперні характеристики та окислення парів ацетону в коронному розряді атмосферного тиску в системі дріт-пластина. Тут авторами приймалося реакція повного окислення ацетону. Однак також вважалося, що окислення ацетону може йти по паралельній реакції неповного окислення:



Тепловий ефект реакції (II) 973 кДж/моль.

Автори [7] пропонують механізм повного окислення ацетону на каталізаторі 0.57 мас.% CeO_2 -0.05 мас.% Pt/TiO_2 . Молекули ацетону та кисню спочатку адсорбувались на каталізаторі. При підвищенні температури реакції ацетон розкладається до оцтової і мурашиної кислоти, потім ці кислоти

перетворювалися в карбонатні частинки. Нарешті, ці частинки повністю розкладаються до CO_2 і H_2O .

Окислення ацетону на платині приймалося повним, тобто до CO_2 , і в [4]. При цьому вводиться поняття низьких температурах (до 300 °C) для такого процесу.

Платина є найбільш раннім каталізатором для однокомпонентного каталізу в реакції окислення етанолу [8, 9]. Автори [8] вказують що таке окислення може бути повним (при повільному окисненні) до CO_2 та частковим до оцтового альдегіду чи кислоти.

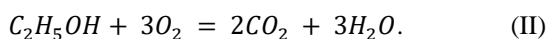
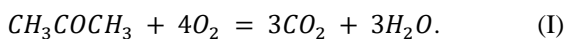
Автори [10] вказують на високий відсоток (вище 90%) утворення CO_2 при окисненні метанолу та етанолу на платиновому каталізаторі. Вивчаючи зміну концентрації метанолу та етанолу, яка експоненціально зменшувалася в часі при каталітичному окисненні з киснем на платиновому каталізаторі при кімнатних температурах знайдені енергії активації цих реакцій. Зокрема для етанолу $E = 143$ кДж/моль.

Дослідження гетерогенного окислення горючих газів на довгій та тонкій дротині з металів платинової групи, що нагрівається електричним струмом, продовжуються і в наш час [11]. Для виникнення стійкого безполум'яного каталітичного горіння газу при нагріванні силою струму каталізатора необхідний правильний вибір діаметру і довжини каталізатора, діапазону концентрацій горючого газу, температури та швидкості газоповітряного потоку [12].

Класичним таким прикладом являється окислення домішки аміаку та водню на довгому платиновому дроті ($L/d = 1000$) діаметром 100 мкм [13, С. 416]. В газоповітряному потоці з домішками горючого газу розігрів платинового дроту (збільшення температури і електричного опору до стаціонарних значень) практично здійснювався нагріванням електричним струмом. До деякого значення сили нагріваючого струму дріт вів себе як інертний. При силі струму, різній для різних сумішей (біля $0.74 \div 0.8$ А), відбувалося різке підвищення стаціонарної температури каталізатора. Збільшення вмісту горючого газу в суміші незначним чином зменшує критичне значення сили струму, але суттєво впливає на рівень температур високотемпературних станів і критичне значення сили струму при каталітичному згасанні.

В даній роботі буде розглянуто неізотермічне окислення (горіння) малих домішок ацетону та етанолу в повітрі на платиновому дроті, проаналізовано критичні умови каталітичного займання і погасання, а також проведена оцінка кінетичних параметрів реакцій окислення в повітрі.

З огляду на вищевказане в даній роботі приймалося, що каталітичне горіння ацетону і етанолу в повітрі на платиновій нитці є повним окислення і протікає по реакціям:



Тепловий ефект реакції (I) $Q_1 = 1829.4$ кДж/моль, а (II) $Q_2 = 1370$ кДж/моль.

Стаціонарний рівень високотемпературного розігріву каталізатора T_m при протіканні однієї реакції в дифузійній області згідно класичних уявлень визначається тільки концентрацією горючої речовини в газі, в якому окислювач знаходиться в надлишку:

$$T_m - T_g = T_Q Y_f, \quad T_Q = \frac{Q_f Le^{1-m}}{c_{pg}}, \quad (1)$$

де Q_f – тепловий ефект реакції, розрахований на 1 кг горючого газу, Дж/кг; Y_f – відносна масова концентрація горючого газу в газовій суміші; c_{pg} – ізобарна питома теплоємність газової суміші; T_g – температура газової суміші; $Le = D_f / a_g$ – число Льюїса; m – показник ступеня в залежності Nu від Pr і Sh від Sc . Для вимушеної конвекції ($0.1 < Re < 4$) $m = 0.33$.

Цікавою особливістю окислення цих газів є відмінність числа Льюїса. Так для водню $Le \approx 3$, для аміаку $Le \approx 1$, для ацетону $Le = 0.586$, для етанолу $Le = 0.578$.

I. Експериментальна установка

Для експериментального дослідження окислення ацетону і етанолу був узятий перетворювач манометричний термопарний ПМТ-2 (рис. 1). В ньому в якості нагрівача використовується платиновий дріт діаметром $d = 95$ мкм і довжиною $L = 56$ мм. Від підставки ПМТ-2 відрізлася скляна колба з внутрішнім діаметром 30 мм та верхній кінець колби. Платинова нитка була зігнута у вигляді змійки і розміщена в площині, перпендикулярній вісі лампи. В підставці лампи через зроблений отвір вставлялася трубка для подачі газоповітряної суміші. Після чого скляна колба приклеювалася до підстави. Колба розташовувалася вертикально. Таким чином суміш, що поступає, рухалася відносно нитки зверху вниз (ацетон і етанол важчі за повітря) і не накопичувалася всередині лампи.

Газова суміш створювалася наступним чином. В колбу 8 (рис. 1) наливалось невелика кількість рідини (ацетону чи етанолу). Всередину рідини за допомогою компресора подавався потік повітря. На виході отримували повітряна суміш з парами горючої рідини. Даний потік можна було розбавляти паралельним чистим повітряним потоком. Сумарна витрата суміші визначалася двома ротаметрами по холодній суміші. Температуру суміші до подачі в камеру і всередині неї визначалися по показам термопар. Для забезпечення сталості температури на стінках реакційної камери вона ззовні між колбою 1 та зовнішню камерою 10 (рис. 1) продувалася потоком холодного повітря.

Основною експериментальною залежністю є вольтамперна характеристика дроту, отримана в режимі стабілізації сили струму. Платинова нитка через контакти лампи ПМТ-2 підключалася до

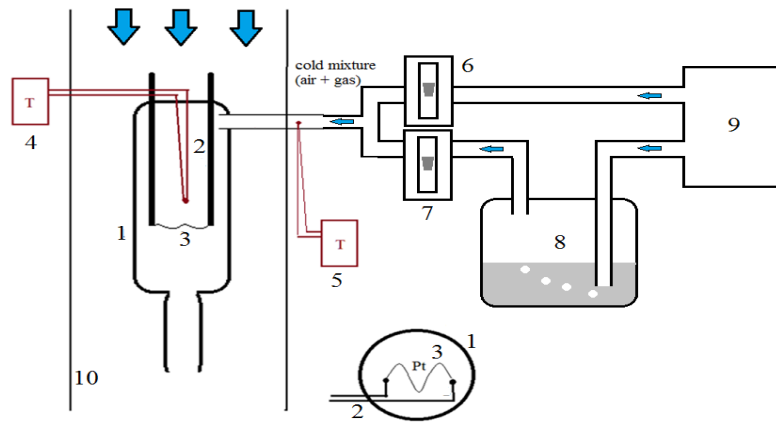


Рис. 1. Схема експериментальної установки: 1 – скляна колба ПМТ-2, 2 – підведені контакти, 3 – платинова нитка, 4, 5 – мілівольметри з термопарами; 6, 7 – ротаметри поплавкового типу, 8 – ємність з рідиною; 9 – повітряний компресор; 10 – зовнішня камера.

мультиметра Picotest 3510A по трьох-провідній схемі. В цьому випадку мультиметр дозволяв вимірювати напругу, а, отже, і опір нитки 1 (рис.1) разом з контактами самої лампи 2 без урахування опору інших сполучних провідників. Контакти лампи мають діаметр 1 мм. Їх сумарний опір складає $R_k = 0.105$ Ом,

який залишається сталим в діапазоні сил струмів для дослідження (вони практично не нагріваються).

Опір платинового дроту визначається згідно закону Ома (без урахування опору контактів лампи) і середня температура дроту з квадратичної залежності опору дроту від температури:

$$R_c = \frac{U}{I} - R_k, \quad \frac{R_c}{R_{c0}} = 1 + \gamma(T - T_0) - \delta(T - T_0)^2, \quad R_{c0} = \eta_0 \frac{4L}{\pi d^2}.$$

Тут $\gamma = 39.7 \cdot 10^{-4}$ 1/К, $\delta = 5.841 \cdot 10^{-7}$ 1/К², $\eta_0 = 9.8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Опір платинового дроту довжиною 5.6 см і діаметром 95 мкм при $T_0 = 273$ К складає $R_0 = 0.775$ Ом.

Вольт-амперна характеристика платинового дроту в газоповітряній суміші знімалася при поступовому збільшенні сили протікаючого струму з кроком 0.1А (поблизу критичних процесів з кроком 0.01 А) при встановленні стаціонарного температурного режиму дроту для кожної сили струму. Після переходу нитки на режим каталітичного горіння (каталітичне займання при 0.58 – 0.77 А) сила струму збільшувалася до 0.7-0.8 А, а потім плавно знижувалася до 0.01 А.

При зменшенні сили струму в режимі каталітичного горіння існує два можливих якісно різних варіанти в залежності від концентрації горючого газу: 1) погасання – зворотній перехід на низькотемпературний режим при більш низькому значенні сили струму (криві 2-3 рис. 2) чи самопідтримуюче каталітичне окислення при вимкненому струмі (крива 4 рис. 2) [9].

На рис. 2 представлені залежності опору і середньої температури платинової нитки від сили

нагріваючого струму при різних концентраціях ацетону та етанолу в газоповітряному потоці, що обдуває платинову нитку.

Для оцінки концентрації ацетону і етанолу по формулі (1) використовувалися реакції (I) і (II). Для цього визначалося середнє значення різниці температур ΔT_{exp} на високо- та низькотемпературному режимах при 3-4 значеннях сили струму (при силі струму каталітичного займання I_i та менших за неї на 0.1, 0.2 та 0.3 А). Концентрація горючого газу розраховувалася, як $Y_f = \Delta T_{exp} / T_Q$.

II. Аналіз результатів

Розглянемо фізико-математичну модель тепломасообміну довгої металевої нитки, що нагрівається електричним струмом і каталітичною реакцією окислення малої домішки горючого газу, а також охолоджується в результаті молекулярно-конвективного теплообміну з холодною газоповітряною сумішшю. Рівняння нестационарної термодинаміки металевої нитки каталізатора виглядатиме так:

$$\begin{aligned} \frac{V_c}{S_c} c_c \rho_c \frac{dT}{dt} &= q_{eff}, \quad q_{eff} = q_{ch} + q_j - q_g, \quad T(t=0) = T_b \\ q_{ch} &= Q_f \frac{k \rho_{gs} Y_f}{1 + Se}, \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad Se = \frac{k}{\beta}, \quad q_g = \alpha(T - T_g), \quad q_j = \frac{l^2 R_c}{\pi d L}, \\ \alpha &= \beta c_{pg} \rho_g Le^{-1+m}, \quad \beta = \frac{D_f Sh}{d}, \quad R_c = \eta \frac{4L}{\pi d^2}, \quad \eta = \eta_0(1 + \gamma(T - T_0) - \delta(T - T_0)^2), \end{aligned} \quad (2)$$

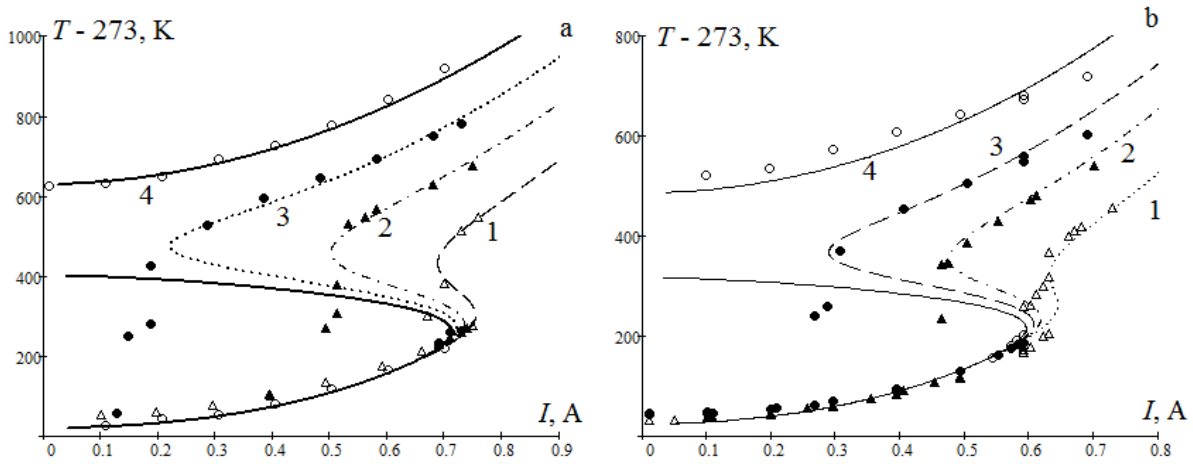


Рис. 2. Залежність температури платинової нитки (діаметр 95 мкм) від сили нагрівуючого струму при каталітичному окисненні на ній а) ацетону чи б) етанолу в холодній газоповітряній суміші ($T_g = 296$ К) при різних його концентраціях Y_f :
 а) $\Delta - Y_{f1} = 1.41\%$; $\blacktriangle - Y_{f2} = 2.17\%$; $\bullet - Y_{f3} = 2.83\%$; $\circ - Y_{f4} = 3.53\%$;
 б) $\Delta - Y_{f1} = 0.83\%$; $\blacktriangle - Y_{f2} = 1.56\%$; $\bullet - Y_{f3} = 2.12\%$; $\circ - Y_{f4} = 2.91\%$.
 Криві 1-4 – теоретичні залежності (3).

де V_c – об’єм каталізатора, S_c – бічна поверхня каталізатора, c_c – питома теплоємність каталізатора, Дж/(кгК); ρ_c – густина каталізатора, кг/м³; q_{eff} – ефективна густина потужності тепловиділення, Вт/м²; q_j – тепло, яке виділяється щосекунди при проходженні електричного струму через циліндровий каталізатор, розраховане на одиницю бічної поверхні; R_c – електричний опір дроту, Ом.

Підходящі контакти лампи в 10 разів товстіші за платинову нитку та відношення довжини нитки до її діаметру складає практично 600. Тому нехтується тепловідводом через них. З огляду на те, що діаметр платинового дроту менше 100 мкм теплообміном на випромінювання теж нехтуємо.

Умову стаціонарності температури каталізатора $q_{eff} = 0$ представимо у вигляді залежності квадрата сили струму від стаціонарної температури при сталій концентрації горючого газу в повітрі:

$$I = I_0 \sqrt{\frac{T - T_g}{T_0} - \frac{Y_f T_Q k_0}{1 + Se} \frac{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{\beta}}, \quad (3)$$

$$I_0 = \sqrt{\frac{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}{4\eta}}, \quad T_Q = \frac{Q_f Le^{1-m}}{c_{pg}}.$$

Величина I_0 є слабкою спадаючою функцією температури. В нашому випадку вона лежить в інтервалі від 0.7 до 1.0 А.

Залежність (3) описує експериментальні низько і високотемпературні стаціонарні стани. На рис. 2 представлені розрахункові залежності сили струму від стаціонарної температури при знайдених нижче параметрах енергії активації і передекспонентного множника. Максимум на цій залежності визначає каталітичне самозаймання горючого газу, а мінімум – каталітичне згасання.

Для розрахунків прийняті наступні параметри: ацетон: $Q_f = 31.5$ МДж/кг, $E = 84$ кДж/моль,

$k_0 = 1.5 \cdot 10^6$ 1/с, $D_{j0} = 0.109 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $Le = 0.586$, $m = 0$, $n = 1.82$. Етанол: $Q_f = 29.8$ МДж/кг, $E = 92$ кДж/моль, $k_0 = 4 \cdot 10^7$ 1/с, $D_{j0} = 0.10 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $Le = 0.578$. Інші параметри: $\rho_{g0} = 1.293$ кг/м³, $c_{g0} = 1005$ Дж/(кг·К).

Об’ємна витрата газової суміші, що поступала в колбу лампи 1 (рис. 1) з ниткою, складала 17-23 см³/с. Це відповідає швидкості ламінарного потоку всередині колби в 3 см/с (число Рейнольдса для колби лампи 58, а для нитки 0.18). Отже, в даному випадку впливом вимушеної і природної конвекції можна знехтувати ($m = 0$). Число Шервуда Sh для тонкого довгого циліндру складає від 0.45-0.6 [14, Р. 325; 13]. Вибір значення Sh визначався узгодженням інертних аналітичних і експериментальних залежностей $T(I)$, що фактично визначається низькотемпературною гілкою залежності $T(I)$, на якій хімічна реакція практично не протікає. Так, при каталітичному окисненні ацетону $Sh = 0.55$, етанолу $Sh = 0.45$. В режимі каталітичного горіння температура всередині колби (покази термометри над платиновою ниткою) збільшується на 30-40 К, що говорить про те, що в масштабах колби природна конвекція переважає вимушену конвекцію.

Застосуємо умову екстремуму $\partial I / \partial T = 0$ до залежності (3). В результаті отримуємо, спільно з (3), систему рівнянь для визначення критичних умов каталітичного самозаймання (і) та згасання (е):

$$\begin{cases} I_{i,e} = I_0 \sqrt{\frac{T_{i,e} - T_g}{T_0} - \frac{RT_{i,e}^2}{ET_0} (1 + Se_{i,e})}, & (4a) \\ Y_f = \frac{RT_{i,e}^2 (1 + Se_{i,e})^2}{ET_Q Se_{i,e}}. & (4b) \end{cases}$$

На рис. 3 представлено розв’язок системи (4). В якості параметру використовується температура каталізатора $T_{i,e}$. Положення залежностей (4) на рис. 3 залежить від енергії активації E і передекспонентного множника k_0 . Нахил кривої згасання істотний в порівнянні з кривою самозаймання. Саме на цьому

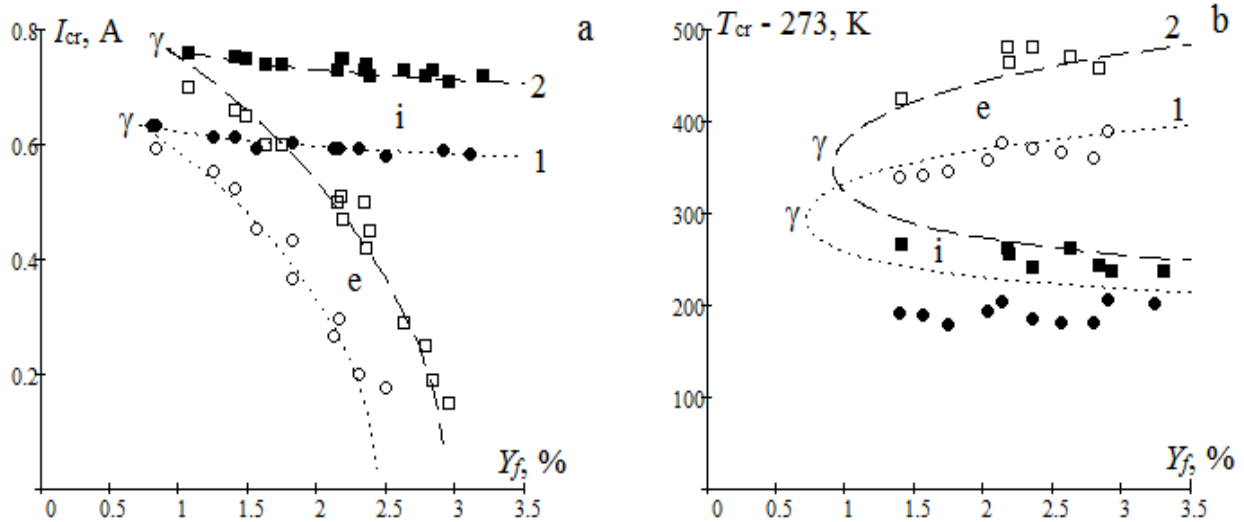


Рис. 3. Залежність критичного значення а) сили нагрівуючого струму (самозаймання та згасання каталітичної реакції окислення 1) етанолу (○, ●) та 2) ацетону (□, ■) на платиновій нитці діаметром 95 мкм) і б) температури нитки від концентрації горючого газу в повітрі кімнатної температури $T_g = 296$ К. Лінії – залежності (4).

етапі вже можна підбором знайти значення енергії активації і перед експонентного множника для кожної з реакції, які б задовільно описували отримані експериментальні дані. Однак проведемо аналіз цієї залежності.

В точках виродження (точка γ) число Семенова $Se_\gamma = 0.75-0.80$. В точках каталітичного самозаймання при віддаленні від точки виродження $Se_i < 0.1$, а в точках згасання $Se_e > 3$.

Тому для $Se \ll 1$ сумісний розв'язок рівнянь (4) приводить до

$$T_g + \left(\frac{l_i}{l_0}\right)^2 T_0 = T_i - \frac{RT_{i,e}^2}{E}, \quad (5)$$

$$\frac{Q_f L e^{1-m} Y_{fi} E}{c_p g R T_i^2} Se_i = 1$$

$$\frac{T_Q Y_{fi} E}{R T_{g+i}^2} \frac{k_0 d}{D_f Sh} \exp\left(-\frac{E}{RT_{g+i}}\right) = \frac{1}{e} \quad \text{або} \quad \ln\left(\frac{T_Q Y_{fi}}{T_{g+i}^2}\right) = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{g+i}} - \ln\left(\frac{E k_0 d}{R D_f Sh} e\right)$$

На рис. 4 представлені результати по каталітичному займанні ацетону і етанолу на платині у вигляді залежності $\ln\left(\frac{T_Q Y_{fi}}{T_{g+i}^2}\right)$ від $\frac{1}{T_{g+i}}$. В результаті дані можна описати лінійною залежністю звідки отримано значення енергії активації для реакції окислення ацетону на платині $E = 85$ кДж/моль, а для етанолу $E = 92$ кДж/моль.

Для точок згасання використовуємо в (4) розклад $(1 + Se_e)^2 / Se_e \approx Se_e + 2$. В результаті отримаємо:

$$T_g + \left(\frac{l_e}{l_0}\right)^2 T_0 + T_Q Y_{fe} = T_e + \frac{RT_e^2}{E}, \quad (6)$$

$$\frac{T_Q E}{R T_e^2} \frac{Y_{fe}}{Se_e + 2} = 1.$$

Останній вираз можна використати для оцінки енергії активації. Введемо ефективну температуру навколишнього середовища (температура, до якої нагрівся б інертний провідник при пропусканні через нього електричного струму)

$$T_{g*} = T_g + \left(\frac{l}{l_0}\right)^2 T_0.$$

При каталітичному займанні в нашому випадку сила струму I_i близька до I_0 , а T_{g*i} практично в два рази перевищує T_g . Використовуючи розклад Франк-Каменецького [13] $\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \approx \exp\left(-\frac{E}{RT_{g+i}}\right) \cdot e$ та наближення $\frac{RT_i^2}{E} \approx \frac{RT_{g+i}^2}{E}$ критичну умову каталітичного займання можна переписати у вигляді:

З'єднавши обидва розв'язки (6), неважко отримати залежність

$$T_g + \left(\frac{l_e}{l_0}\right)^2 T_0 = T_e - T_Q Y_{fe} \frac{Se_e + 1}{Se_e + 2},$$

яка і пояснює залежність на рис. 3а. А саме, що на віддалі від точки виродження критичних умов квадрат сили струму каталітичного погасання лінійно зменшується зі зростанням частки горючого газу в суміші.

Для знаходження кінетичних параметрів можна також використовувати знайдені параметри точки виродження критичних умов. Так в [12] показано, що параметри точки виродження (діаметр каталізатора і концентрацію горючого газу) можна представити

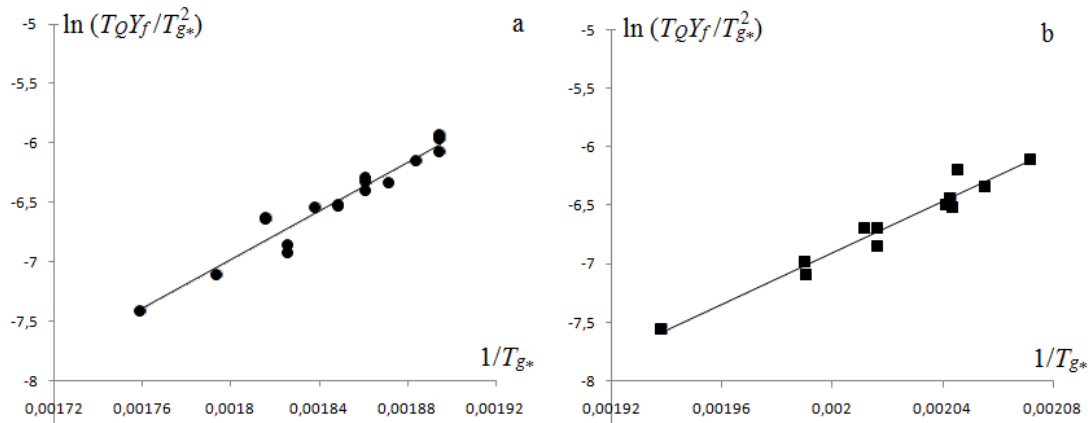


Рис. 4. Залежність $\ln\left(\frac{T_Q Y_f}{T_{g^*}^2}\right)$ від $\frac{1}{T_{g^*}}$ для реакції окислення а) ацетону та б) етанолу на платиновій нитці.

через температуру газової суміші у вигляді:

$$d|_Y = \frac{D_f Sh}{k_0 e^2} \left(1 - 4 \frac{T_{g^*}}{T_E}\right) \exp\left(\frac{T_E}{T_{g^*}}\right), \quad Y_f|_Y = \frac{4}{(1 - 4 T_{g^*}/T_E) T_Q T_E}, \quad T_E = \frac{E}{R}.$$

З другого рівняння маємо

$$T_E = 4 T_{g^*} \left(1 + \frac{T_{g^*}}{T_Q Y_f}\right) \Big|_Y \quad \text{та} \quad k_0 = \frac{D_f Sh}{e^2 d} \left(1 - 4 \frac{T_{g^*}}{T_E}\right) \exp\left(\frac{T_E}{T_{g^*}}\right) \Big|_Y.$$

Температуру каталізатора при виродженні, яку потрібно знати для визначення I_0 та T_{g^*} , можна оцінити (рис. 3b) як середнє арифметичне між температурами каталітичного займання та погасання: для ацетону $T_Y \approx 643$ К, для етанолу $T_Y \approx 549$ К.

Так для ацетону параметри виродження $I_Y = 0.77$ А, $Y_{fY} = 0.9$ % і відповідно оціночні значення $E = 85.9$ кДж/моль та $k_0 = 1.4 \cdot 10^6$ м/с. Для етанолу $I_Y = 0.64$ А, $Y_{fY} = 0.8$ % і відповідно оціночні значення $E = 91.5$ кДж/моль та $k_0 = 3.0 \cdot 10^7$ м/с. Ці значення близькі до тих, при яких отримано узгодження аналітичних та експериментальних даних на рис.3.

Висновки

Таким чином, використовуючи припущення про повне окислення ацетону та етанолу на платині та перший порядок реакції окислення, виконаний аналіз вольт-амперної характеристики платинового дроту в газовій суміші з малими домішками парів горючої рідини. Різниця температур високо та низькотемпературного стаціонарних режимів каталітичного окислення ΔT_{exp} на дротині дозволяє оцінювати концентрацію домішки в суміші. Залежність критичного значення сили струму каталітичного займання та погасання від концентрації

домішки має клиноподібну форму, для аналітичного описання якої можна доволі точно оцінити значення енергії активації та передекспонентного множника реакції окислення. Важливо, що в аналітичних виразах постійно фігурує комплекс характерної теплової температури $T_Q Y_f$, що фактично є ΔT_{exp} . Тому для визначення кінетичних констант даним методом реальна бруто-реакція неважлива. В результаті можна отримувати видимі енергії активації реакцій окислення в даних діапазонах концентрацій горючого газу.

Якщо ж порівнювати окислення ацетону і етанолу на платині, то каталітичне займання етанолу є більш легшим. Однак розігрів каталізатора при окисленні ацетону є суттєвішим.

В даному термохімічному методі дослідження вольт-амперних характеристик доступно визначати умови виродження критичних умов каталітичного окислення. Ці параметри дозволяють також оцінювати кінетичні характеристики реакцій окислення в широкому температурному діапазоні.

Черненко О.С. – д.ф.-м.н., професор;
Калінчак В.В. – д.ф.-м.н., професор;
Копійка О.К. – к.ф.-м.н., доцент;
Розізнаний М.В. – аспірант
Федоренко А.В. – к.ф.-м.н., доцент.

- [1] N. S. Marinkovic, M. Li, & R. R., Adzic, *Pt-based catalysts for electrochemical oxidation of ethanol*, Topics in Current Chemistry, 377(3), 11 (2019); <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0236-5>.
 [2] R. Rizo, S. Pérez-Rodríguez, & G. García, *Well-defined platinum surfaces for the ethanol oxidation reaction*, ChemElectroChem, 6(18), 4725 (2019); <https://doi.org/10.1002/celec.201900600>.

- [3] Guangxing Yang, Qiao Zhang, Hao Yu, Feng Peng, *Platinum-based ternary catalysts for the electrooxidation of ethanol*, Particuology, 58, 169 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.01.007>.
- [4] Yunli Ge, Kaixuan Fu, Qian Zhao, Na Ji, Chunfeng Song, Degang Ma, Qingling Liu, *Performance study of modified Pt catalysts for the complete oxidation of acetone*, Chemical Engineering Science, 206, 499(2019); <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.05.051>.
- [5] Chaoquan Hu, *Catalytic combustion kinetics of acetone and toluene over Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y catalyst*, Chemical Engineering Journal, 168, 1185 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.006>.
- [6] Mikhail N. Lyulyukin, Alexey S. Besov, Alexander V. Vorontsov, *The Influence of Corona Electrodes Thickness on the Efficiency of Plasmachemical Oxidation of Acetone*, Plasma Chem Plasma Process, 31, 23 (2011); <https://doi.org/10.1007/s11090-010-9265-0>.
- [7] Zhiwei Wang, Sha Li, Shaohua Xie, Yuxi Liu, Hongxing Dai, Guangsheng Guo, Jiguang Deng, *Supported ultralow loading Pt catalysts with high H₂O-, CO₂-, and SO₂-resistance for acetone removal*, Applied Catalysis A: General., 579, 106 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.018>.
- [8] Guangxing Yang, Qiao Zhang, Hao Yua, Feng Peng, *Platinum-based ternary catalysts for the electrooxidation of ethanol*, Particuology, 58, 169 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.01.007>.
- [9] S.G. Babu, P.A. Priyadarsini, R. Karvembu, *Copper on boehmite: A simple, selective, efficient and reusable heterogeneous catalyst for oxidation of alcohols with periodic acid in water at room temperature*, Appl. Catal. A Gen. 392 (1-2) (2011) 218–224, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.012>.
- [10] Francisco Jos'e Morales-Leal, Javier Rivera De la Rosa, Carlos J. Lucio-Ortiz, David A. De Haro Del Río, M.A. Garza-Navarro, Wei Tian, Jose E. Herrera, *Monometallic platinum and palladium-based catalysts in the competitive oxidation of methanol over the liquid-phase methanol-ethanol mixtures*, Chemical Engineering Journal, 426, 131623 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131623>.
- [11] Mitu Maria, Razus Domnina, Oancea Dumitru, *Coupled Catalytic/Gas Phase Ignition of Propane-Oxygen-Inert Mixtures on an Isothermally Heated Platinum Filament Supported on Quartz Bar*, Revista de Chimie (Bucharest). 69(4), 870 (2018); <https://doi.org/10.37358/RC.18.4.6218>.
- [12] В.В. Калінчак, О.С. Черненко, Теплофізика безполум'яного горіння газів (монографія). – Одеса. Астропринт. – 2020. – 200 с. <http://dspace.onu.edu.ua:8080/handle/123456789/28625>
- [13] D. A. Frank-Kamenetskiĭ, N. Thon, Diffusion and heat exchange in chemical kinetics (Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1955.)
- [14] John H. Lienhard IV and John H. Lienhard V, A heat transfer textbook, 3rd ed (Cambridge, MA : Phlogiston Press, 2001.)

A.S. Chernenko, V.V. Kalinchak, A.K. Kopyyka, M.V. Roziznanyi, A.V. Fedorenko

Catalytic oxidation of acetone and ethanol on a platinum wire

Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa, Ukraine, teplophys@onu.edu.ua

The current-voltage characteristics of a thin long platinum wire in air with small admixtures of acetone or ethanol vapors were obtained. Using the quadratic dependence of platinum resistance on temperature, the temperature-current dependences for the wire were calculated. At concentrations of combustible gas vapors above a certain value, these dependences show a hysteretic character. Using the assumption of complete oxidation of acetone and ethanol on platinum, as a catalyst, and the first order of the oxidation reaction, an analysis of temperature-current dependences was performed. The temperature difference between the high and low-temperature stationary modes of catalytic oxidation on the wire makes it possible to estimate the concentration of the impurity in the mixture. As a result, the experimental dependence of the critical value of the catalytic current ignition and the extinguishing of the gas mixture on platinum on the impurity concentration was constructed. With its analytical description, it is possible to fairly accurately estimate the apparent values of the activation energy and the pre-exponential factor of the oxidation reaction in a wide temperature range. A method of determining the kinetic parameters of the oxidation reaction based on the experimentally found parameters of the degeneracy of critical conditions is proposed.

Key words: catalyst, platinum wire, diameter, small admixture of gas, acetone, ethanol, ignition, extinction, combustion.

Dhay Ali Sabur¹, Majeed Ali Habeeb², Ahmed Hashim²

Fabrication and Tailoring the Structural and Dielectric Characteristics of GO/Sb₂O₃/PMMA/PC Quaternary Nanostructures For Solid State Electronics Nanodevices

¹*Department of Optics Techniques, Al-Mustaqbal University College, Babylon, Iraq*

²*University of Babylon, College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, Iraq, ahmed_tayy@yahoo.com*

In this paper, films of (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO) quaternary nanostructures were prepared by casting method with different concentrations of Sb₂O₃/GO NPs are (0, 1.4 %, 2.8 %, 4.2 %, and 5.6 %). The structural and dielectric characteristics of nanostructures system (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO) have been explored to use in different solid state electronics nanodevices applications. The morphology of (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO) nanostructures films was studied using a scanning electron microscope (SEM). SEM images indicate a large number of uniform and coherent aggregates or chunks. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis were studied to show the interactions between the Sb₂O₃/GO NPs and PMMA/PC blend. The dielectric properties of nanostructures films were investigated in the frequency range (100HZ-5MHZ). The dielectric constant, dielectric loss, and A.C electrical conductivity increase with the concentration of (Sb₂O₃-GO) NPs. The dielectric constant and dielectric loss were reduced, whereas electrical conductivity increased with frequency. Finally, results showed the PMMA-PC/Sb₂O₃-GO nanostructures may be considered as promising materials for solid state electronics nanodevices.

Keywords: nanocomposites, Graphene oxide, dielectric properties, blend, nanodevices.

Received 26 July 2022; Accepted 9 March 2023.

Introduction

In recent years, the worldwide community has drawn their consideration towards materials with appropriate and sustainable characteristics. Development of characteristics can be done with a variety of doping substances. The nature and the technique of their fabrication are the factors the most influencing these characteristics. Targeted applications and cost guide researchers on the choice of substances and the technology to be employed in developing the desired devices. Polymers and mainly hybrid composites (organic-inorganic) are attracting growing consideration from researchers as a result of their utilize in numerous industrial sectors [1]. Poly-methylmethacrylate (PMMA) is an significant kind of polymer amid thermoplastics. PMMA is an optically transparent thermoplastic, which is expansively used as a substitute for inorganic glass. PMMA has been prepared using various polymerization

techniques. PMMA is an significant thermoplastic substance with extensive fields in several technological fields due to its unique optical, mechanical, thermal and electrical properties. PMMA is an amorphous polymer with excellent chemical, weather, scratch, and corrosion resistance. It is lightweight, shatter-resistant, and possess favorable processing conditions. PMMA has been used in a range of fields like coatings, additives, sealers, optical fibers, and transparent neutron stoppers [2]. Polycarbonate (PC) has a high degree of transparency. As a result, it may be employed in a variety of industrial applications, including electrical devices, optical fibers, optical storage devices, and glass lenses. However, improving the optical characteristics of polycarbonate is required in contemporary industrial applications. Furthermore, inorganic fillers are promising possibilities for improving the mechanical characteristics, transparency, and toughness of PC without compromising its mechanical qualities. PC appears to be a good host material for a

variety of NPs. Doped Polycarbonate composites containing metal chalcogenides or oxides have distinct optical and structural properties, making them suitable for industrial applications [3]. GO is insulating due to the breaking of the conjugated electronic structure by means of

oxidized functional groups, and it contains permanent defects and disorders. Hence, the electrical characters of GO sheets are dissimilar from those of pristine graphene [4]. Antimony trioxide (Sb_2O_3) is used as a catalyst, a retardant, a conductive substance, a functional filler, and an optical material. Sb_2O_3 is also valuable in plastics, paints, adhesives, and textile back coatings as conductive materials and a high-efficiency flame-retardant synergist [5]. This work aims to prepare of (PMMA-PC/ Sb_2O_3 -GO) nanocomposite film studying the structural and dielectric properties to use in different electronic devices.

I. Materials and Method

Polymethylmethacrylate (PMMA), polycarbonate (PC), antimony trioxide (Sb_2O_3), and graphene oxide (GO) were employed in this study. The casting technique was used to prepare nanocomposites films (PMMA-PC/ Sb_2O_3 -GO). The films were prepared by dissolving 1g of the (PMMA-PC) blend with ratio 80/20 % in

chloroform using a magnetic stirrer. The (Sb_2O_3 -GO) NPs were introduced in the polymeric blend by (1.4%, 2.8%, 4.2%, and 5.8%). The dielectric properties are determined in the frequency range 100Hz-5MHz using an LCR meter.

The dielectric constant (ϵ') is calculated by [6]:

$$\epsilon' = C_p / C_0 \quad (1)$$

C_0 and C_p are vacuum and parallel capacitances. The dielectric loss (ϵ'') is gives by [6]:

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot D \quad (2)$$

D is the dispersion factor. The A.C conductivity was calculated by [7]:

$$\sigma_{A.C} = W \cdot \epsilon'' \cdot \epsilon_0 \quad (3)$$

w is the angular frequency.

II. Results and Discussion

Figure (1) indicates the SEM images of (PMMA-PC/ Sb_2O_3 -GO) nanocomposites. The compatibility of different polymer components with (In_2O_3 , Sb_2O_3) nanoparticles was investigated using scanning electron

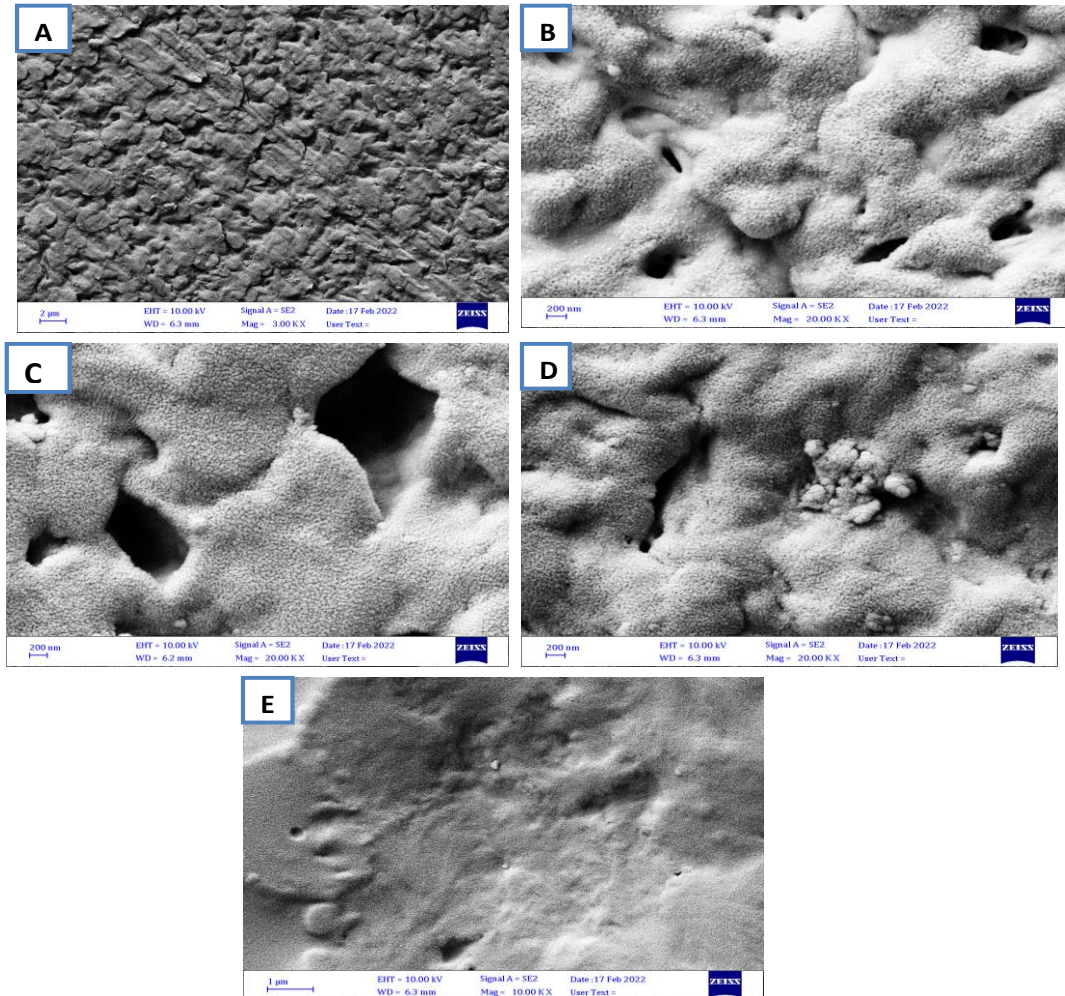


Fig. 1. SEM images for (PMMA-PC/ Sb_2O_3 -GO) Nanocomposites: (A) for pure (B) for 1.4 wt.% Sb_2O_3 -GO NPs (C) for 2.8 wt.% Sb_2O_3 -GO NPs (D) for 4.2wt.% Sb_2O_3 -GO NPs (E) for 5.6 wt.% Sb_2O_3 -GO NPs.

microscopy. The films have a homogeneous grain distribution at surface morphology, whereas the surfaces of the (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO) nanocomposites include numerous aggregates or pieces of nanoparticles randomly scattered on the surface. The results are shown when increasing the content of (Sb₂O₃-GO) NPs, the number of aggregations on the surface can be increased [8], also the SEM images show the (Sb₂O₃-GO) nanoparticles have formed the paths network inside the (PMMA-PC) blend where charge carriers are allowed to pass through this the paths [9]. Figure (2) shows the FTIR spectra of (PC-PMMA-Sb₂O₃-GO) nanocomposites at room temperature in the range 4000–500 cm⁻¹. These results reveal that there was no chemical interaction between the components in the (PMMA-PC) blends. The transmittance of the carbonyl and methoxyl stretches of PMMA reduced with increasing in PMMA content, while the transmittance of these peaks increased with an increase in PC concentration, according to a detailed examination of the FTIR spectra for these blends. Because no alterations in the peaks of any of these functional groups in the (PMMA-PC) blend spectra suggest the creation of polymer blends, it may be argued that there is no chemical interaction between component polymers. Thus, these are certainly physical blends. The absorption band at around 1723cm⁻¹ appear C = O stretching band in PMMA. The FTIR bands

at 1434cm⁻¹ attributed to CH₂ scissoring. O – CH₃ stretching resulted in a peak at 1143.66 cm⁻¹ rocking made of vibration. while the peak at 749.63 cm⁻¹ was due to CH₂ rocking made of vibration. Finally, the adding of (Sb₂O₃ and GO) NPs to the polymer blend results in two noteworthy alterations: modest changes in absorption band intensities and vibrational band intensities in peak at 995.79 cm⁻¹ and 749cm⁻¹. This suggests that the interaction between Sb₂O₃ and GO NPs and the two polymers has resulted in a decoupling of the corresponding vibrations.

Figure (3) shows the dielectric constant of (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO) nanocomposites varies with frequency, the dielectric constant values decrease with increasing applied frequency, with increasing frequency causing a decrease in space charge polarization to total polarization, with space charge polarization becoming more contributing to polarization at low frequencies and less contributing with increasing frequency, causing a decrease in dielectric constant values for all samples of (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO)nanocomposites with polarization. When compared to electronic polarization, ionic polarization reacts somewhat more to changes in field frequencies because the mass of an ion is larger. Figure (4) shows the dielectric constant of (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO) nanocomposites vary with the Sb₂O₃-GO NPs content at 100 Hz, The dielectric constant of (PMMA-PC) blend increases with increased

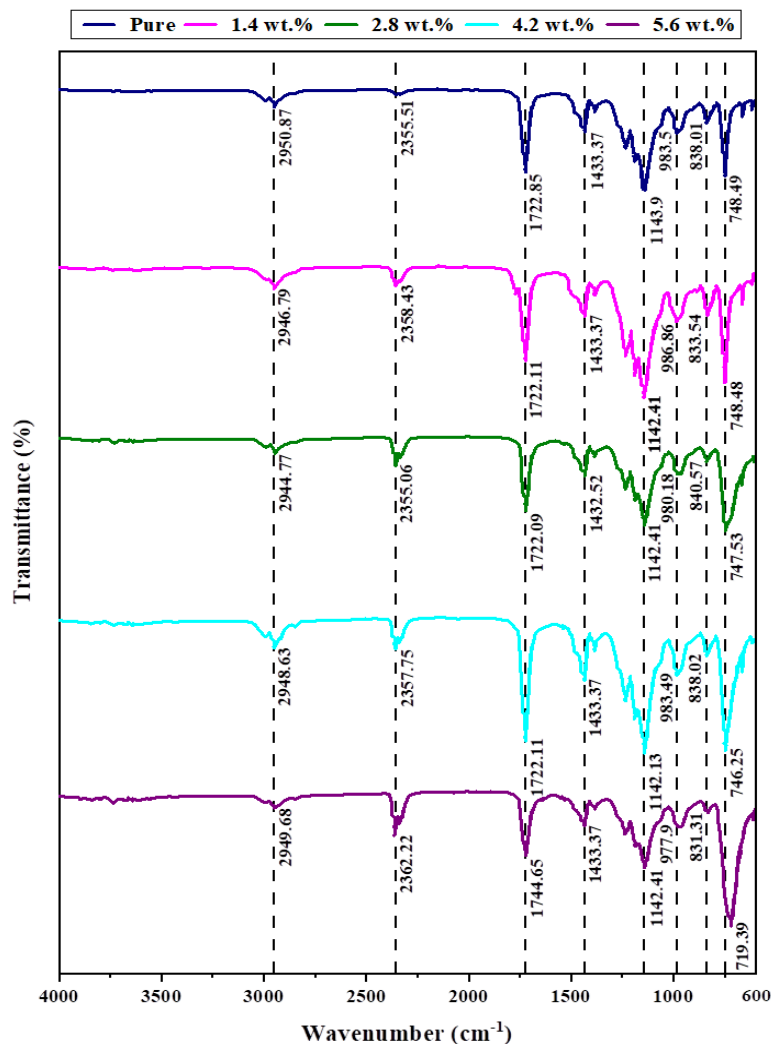


Fig. 2. FTIR spectra for (PC-PMMA-Sb₂O₃-GO) NPs (A) for (PMMA-PC) blend (B) for 1.4wt% (Sb₂O₃-GO) NPs, (C) for 2.8wt% (Sb₂O₃-GO) NPs, (D) for 4.2wt% (Sb₂O₃-GO) NPs, (E) for 5.8wt% (Sb₂O₃-GO) NPs.

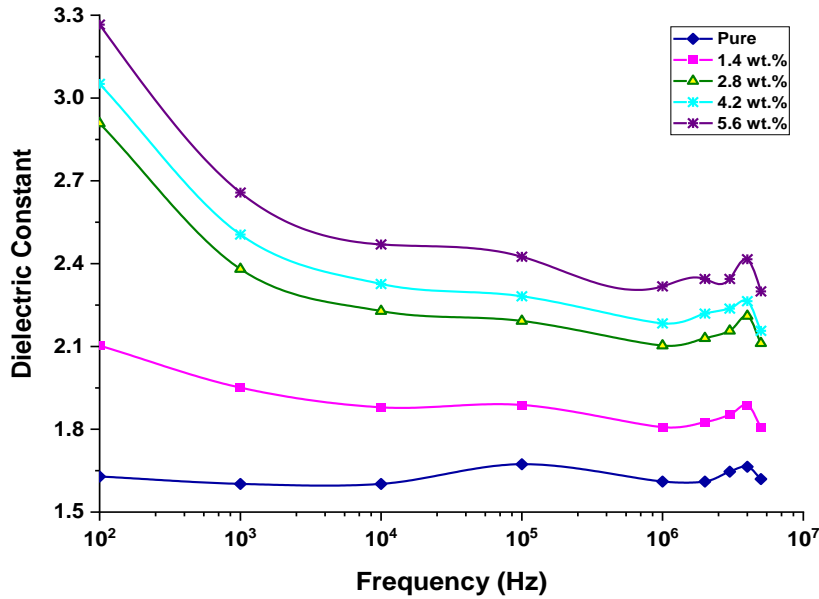


Fig. 3. Variation of dielectric constant for (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO) Nanocomposites with frequency at room temperature.

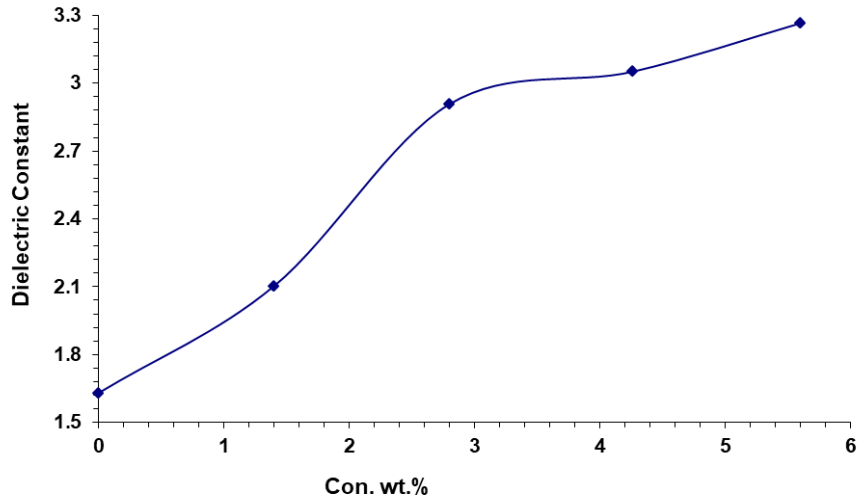


Fig. 4. Effect of (Sb₂O₃-GO) NPs content on dielectric constant for (PMMA-PC) blend at 100Hz.

concentration of Sb₂O₃-GO NPs. This result might be attributed to interfacial polarization inside nanocomposites under an alternating electric field (E1) and, additionally, in charge carriers [10]. Given the high value of the dielectric constant for Sb₂O₃-GO NPs, the dielectric constant (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO) nanocomposites are also high [11].

Figure (5) indicates the dielectric loss with frequency for (PMMA-PC) blend with and without different (Sb₂O₃-GO) NPs concentrations. When the frequency is raised, the dielectric loss values for all of the samples tested drop. The creation of free charges occurs at a lower frequency when free charges are generated at the interface between the studied material and the electrode, it also has a maximum value [12]. After a certain frequency value, charge carriers can no longer follow the applied electric field, dielectric loss lowers with increasing frequency, and the fast reduction may be related to polarization for trapped carriers [13]. Figure (6) indicates the dielectric loss increases as the concentration of (Sb₂O₃-GO) NPs increases, a result ascribed to a rise in charge carriers

inside the nanocomposites. Furthermore, the increase in dielectric loss with increasing concentrations of (Sb₂O₃-GO) NPs might be due to the creation of a path of conductive, which would result in leakage current [14,15].

Figure (7) shows the A.C electrical conductivity of (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO) nanocomposites changes with the frequency of the electric field at room temperature. Because of charge-carrier mobility and ion hopping from the cluster, A.C electrical conductivity improves with higher electric field frequency. At low frequencies, charge buildup occurs at the electrode-electrolyte interface, resulting in reduced ion mobility and electrical conductivity [16]. Because charge-carrier mobility rises as the frequency field increases [17], the electrical conductivity of nanocomposites improves which is agree with [18-20]. The behavior of A.C electrical conductivity of (PMMA-PC) with Sb₂O₃-GO NPs contents is shown in Figure (8). Because of the composition of dopant NPs, the A.C electrical conductivity of the PMMA -PC blend improves with increased Sb₂O₃-GO NPs concentration,

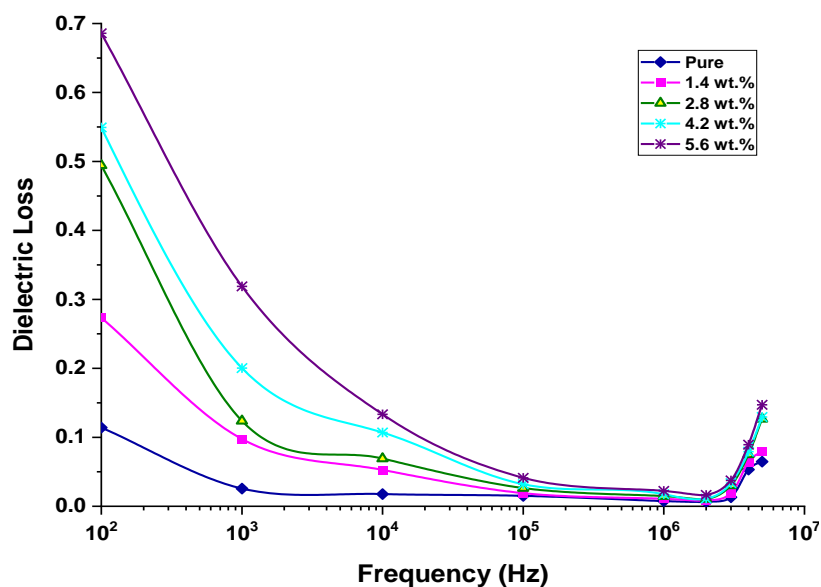


Fig. 5. Variation of dielectric loss for (PMMA -PC/Sb₂O₃-GO) Nanocomposites with frequency at room temperature.

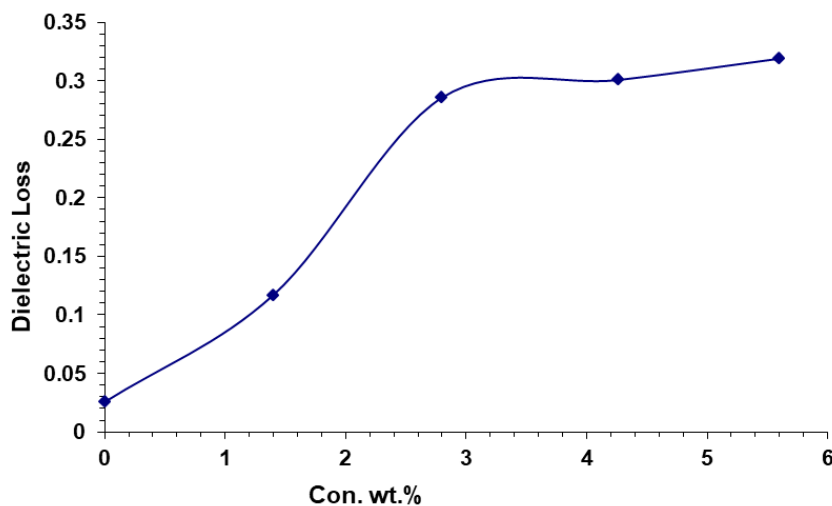


Fig. 6. Effect of(Sb₂O₃ - GO) NPs content on dielectric loss for (PMMA- PC) blend at 100Hz.

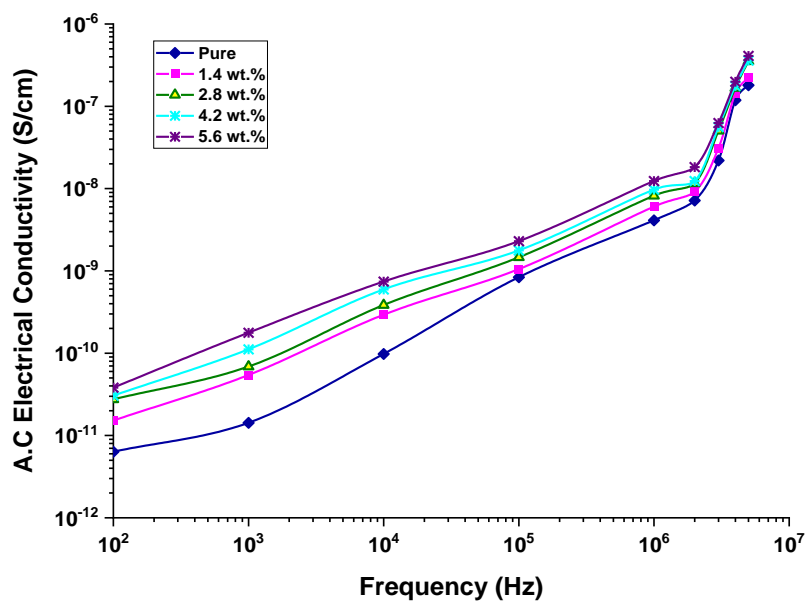


Fig. 7. Variation of A.C electrical conductivity for (PMMA -PC/Sb₂O₃-GO) nanocomposites with frequency at room temperature.

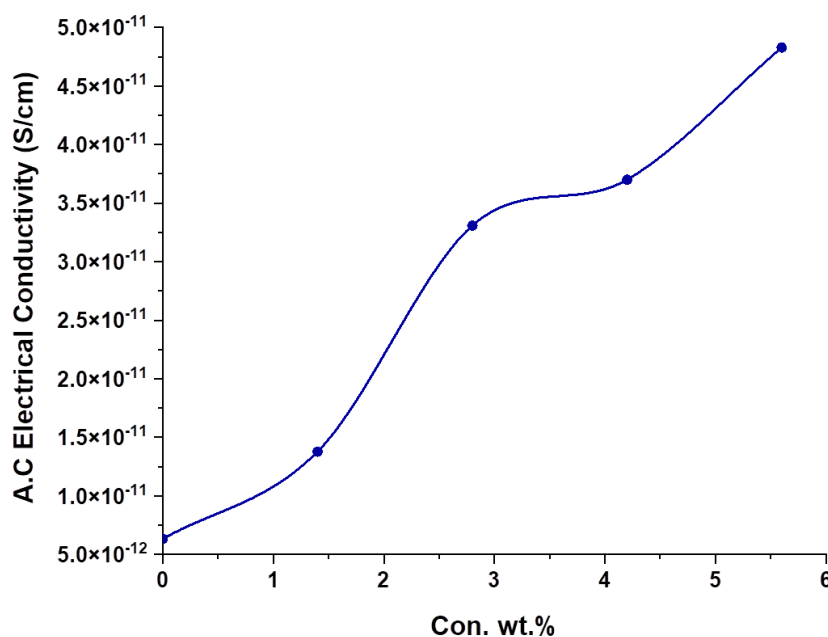


Fig. 8. Effect of (Sb₂O₃-GO) content on A.C electrical conductivity for (PMMA-PC) blend at 100Hz.

allowing for an increase in charge carriers [21-23]. As a result, the resistance of nanocomposite materials reduces, while A.C electrical conductivity rises. At high concentrations, the nanoparticles in the nanocomposites form a network, which is consistent with agree with [24,25].

Conclusions

Flexible, lightweight and few cost films of (PMMA - PC/Sb₂O₃-GO) were prepared using the solution cast technique. The structure and dielectric properties of (PMMA -PC/Sb₂O₃-GO) films were studied to use in different electrical applications. SEM micrographs confirm the miscibility of polymers (PMMA -PC/Sb₂O₃-GO) in the blend. The growth of (Sb₂O₃-GO) in (PMMA -PC) blend was confirmed by the presence of irregular-

shaped granular microstructures. The FTIR spectra show the (PMMA-PC) blends did not indicate the existence of any chemical interaction the adding of (Sb₂O₃ and GO) nanoparticles to the polymer blend results in two noteworthy alterations: modest changes in absorption band intensities and vibrational band intensities in peak at 995.79 cm⁻¹ and 749cm⁻¹. The dielectric constant, dielectric loss and A.C electrical conductivity rise as the content of (Sb₂O₃-GO) increases. The dielectric constant and dielectric loss reduce as frequency rises, although the A.C electrical conductivity increases. The results show that the nanocomposites (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO) might be employed in a range of electronic applications.

Sabur Dhay Ali – PhD student;
Habeeb Majeed Ali – PhD, Prof.;
Hashim Ahmed – PhD, Prof.

- [1] A. Hashim, M. A. Habeeb, & A. Hadi, *Synthesis of novel polyvinyl alcohol–starch-copper oxide nanocomposites for humidity sensors applications with different temperatures*, Sensor Letters, 15(9), 758 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3876>.
- [2] A. Hazim, H.M. Abduljalil, & A. Hashim, *Analysis of Structural and Electronic Properties of Novel (PMMA/Al₂O₃, PMMA/Al₂O₃-Ag, PMMA/ZrO₂, PMMA/ZrO₂-Ag, PMMA-Ag) Nanocomposites for Low Cost Electronics and Optics Applications*, Trans. Electr. Electron. Mater. 21, 48 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>.
- [3] Kaoutar Benthami, Mai ME. Barakat and Samir A. Nouh, *Modification of optical properties of PC-PBT/Cr₂O₃ and PC-PBT/CdS nanocomposites by gamma irradiation*, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 92 (2), 20402 (2020); <https://doi.org/10.1051/epjap/2020200201>.
- [4] G.G. Politano, C. Versace, *Electrical and Optical Characterization of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Thin Films*, Crystals, 12, 1312 (2022); <https://doi.org/10.3390/cryst12091312>.
- [5] A. K. Jha, K. Prasad, and K. Prasad, *A green low-cost biosynthesis of Sb₂O₃ nanoparticles*, Biochem. Eng. J., 43(3), 303 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.10.016>.
- [6] T.A. Abdel-Baset, A. Hassen, *Dielectric relaxation analysis and Ac conductivity of polyvinyl alcohol/polyacrylonitrile film*, Physica B, 499, 24 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.07.002>.
- [7] P. Beena and H. S. Jayanna, *Dielectric studies and AC conductivity of piezoelectric barium titanate ceramic polymer composites*, Polymers and Polymer Composites, 27(9) 619 (2019); <https://doi.org/10.1177/0967391119856140>.

- [8] A. Qureshi¹, A. Mergen¹ and B. Aktas, *Dielectric and magnetic properties of YIG/PMMA nanocomposites*, Journal of Physics: Conference Series, 153, 1 (2009); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/153/1/012061>.
- [9] N.K. Abbas, M.A. Habeeb, and A.J.K. Algidsawi, *Preparation of chloro penta amine cobalt (III) chloride and study of its influence on the structural and some optical properties of polyvinyl acetate*, International Journal of polymer Science, 2015, 926789 (2015); <https://doi.org/10.1155/2015/926789>.
- [10] D.Vaishnav¹ and R. K. Goyal, *Thermal and Dielectric Properties of High-Performance Polymer/ZnO Nanocomposites*, IOP Conf. Series: Journal of Materials Science and Engineering, 64, 1 (2014); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/64/1/012016>.
- [11] A. Srivastava, K. Kumar Jana, P. Maiti, D. Kumar, and O. Parkash, *Investigations on Structural, Mechanical, and Dielectric Properties of PVDF/Ceramic Composites*, Journal of Engineering, 2015, Article ID 205490, 9 (2015); <https://doi.org/10.1155/2015/205490>.
- [12] E .Abdelrazek, Elashmawi I, Hezma A, Rajeh A, Kamal M, *Effect of an encapsulate carbon nanotubes (CNTs) on structural and electrical properties of PU/PVC nanocomposites*, Phys B Condens Matter., 502, 48 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.08.040>.
- [13] A .Rajeh, HM Ragab, MM Abutalib. *Co doped ZnO reinforced PEMA/PMMA composite: structural, thermal, dielectric and electrical properties for electrochemical applications*, J Mol Struct., 1217, 128447 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128447>.
- [14] S. Ju¹, M. Chen¹, H. Zhang and Z. Zhang, *Dielectric properties of nano silica/low-density polyethylene composites: The surface chemistry of nanoparticles and deep traps induced by nanoparticles*, Journal of express Polymer Letters, 8(9), 682 (2014), <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.71>.
- [15] .Chakraborty, K. Gupta, D. Rana and A. Kumar Meikap, *Dielectric relaxation in polyvinyl alcohol–polypyrrole–multiwall carbon nanotube composites below room temperature*, Advances in Natural Sciences, 4, 1 (2014); <http://dx.doi.org/10.1088/2043-6262/4/2/025005>.
- [16] P. Vasudevan, S. Thomas, K. Arunkumar, S. Karthika and N. Unnikrishnan, *Synthesis and dielectric studies of poly (vinyl pyrrolidone) /titanium dioxide nanocomposites*, Journal of Materials, Science and Engineering, 73, 1, (2015); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/73/1/012015>.
- [17] I. Tantis, G. Psarras and D. Tasis, *Functionalized graphene poly (vinyl alcohol) nanocomposites: Physical and dielectric properties*, Journal of express Polymer Letters, 6(4), 283 (2012); <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.31>.
- [18] C. M. Mathew, K. Kesavan, and S. Rajendran, *Structural and Electrochemical Analysis of PMMA Based Gel Electrolyte Membranes*, International Journal of Electrochemistry, 2015, Article ID 494308, 7, (2015); <https://doi.org/10.1155/2015/494308>.
- [19] P. Pradeepa and M. Ramesh Prabhu, *Investigations on the Addition of Different Plasticizers in poly (ethylmethacrylate)/poly (vinylidene fluoride-co-hexa fluoro propylene) Based Polymer Blend Electrolyte System*, International Journal of Chemical Technology Research, 7(4), 2077 (2015);
- [20] M.A. Habeeb, A. Hashim, and A. Hadi, *Fabrication of New Nanocomposites: CMC-PAA-PbO₂ Nanoparticles for Piezoelectric Sensors and Gamma Radiation Shielding Applications*, Sensor Letters, 15(9), (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3877>.
- [21] Hojjat and A. Mahmood and Borhani, *Effect of EVA Content upon the Dielectric Properties in LDPE-EVA Films*, International Journal of Engineering Research, 4 (2), 69 (2015); <https://doi.org/10.17950/ijer/v4s2/206>.
- [22] K. J. Kadhim, I. R. Agool, & A. Hashim, *Effect of zirconium oxide nanoparticles on dielectric properties of (PVA-PEG-PVP) blend for medical application*, Journal of Advanced Physics, 6(2), 187 (2017); <https://doi.org/10.1166/jap.2017.1313>.
- [23] O. Abdullah, G. M. Jamal, D. A. Tahir and S. R. Saeed, *Electrical Characterization of Polyester Reinforced by Carbon Black Particles*, International Journal of Applied Physics and Mathematics, 1 (2), 101 (2011); <https://doi.org/10.7763/IJAPM.2011.V1.20>.
- [24] N. Hayder, M.A. Habeeb, and A. Hashim, *Structural, optical and dielectric properties of (PS-In₂O₃/ZnCoFe₂O₄) nanocomposites*, Egyptian Journal of Chemistry, 63, 577 (2020), <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.14646.1887>.
- [25] Qayssar M. Jebur, Ahmed Hashim and Majeed A. Habeeb, *Fabrication, Structural and Optical Properties for (PolyvinylAlcohol–Polyethylene Oxide–Iron Oxide) Nanocomposites*, Egypt. J. Chem., 63(2), (2020); <https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669>.

Д.А. Сабур¹, М.А. Хабіб², А. Хашим²

Виготовлення четвертинних наноструктур GO/Sb₂O₃/PMMA/PC та адаптація їх структурних і діелектричних характеристик для твердотільних електронних нанопристроїв

¹*Кафедра оптичної техніки, Університетський коледж Аль-Мустакбал, Вавилон, Ірак*

²*Вавилонський університет, Освітній коледж чистих наук, факультет фізики, Ірак, ahmed_tayy@yahoo.com*

Плівки четвертинних наноструктур (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO) отримано методом лиття з різними концентраціями НЧ Sb₂O₃/GO (0, 1,4 %, 2,8 %, 4,2 % та 5,6 %). Структурні та діелектричні характеристики системи наноструктур (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO) досліджували для їх використання в різних нанопристроях твердотільної електроніки. Морфологію плівок наноструктур (PMMA-PC/Sb₂O₃-GO) досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM). SEM-зображення вказують на велику кількість однорідних і когерентних агрегатів або шматків. Аналіз інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR) проводили, щоб показати взаємодію між Sb₂O₃/GO NP та сумішшю PMMA/PC. Досліджено діелектричні властивості плівок наноструктур в діапазоні частот (100Гц-5МГц). Показано, що діелектрична проникність, діелектричні втрати та електропровідність змінного струму зростають зі збільшенням концентрації НЧ (Sb₂O₃-GO). Діелектрична проникність і діелектричні втрати були зменшені, тоді як електрична провідність зростала з частотою. Результати показали, що наноструктури PMMA-PC/Sb₂O₃-GO можна розглядати як перспективні матеріали для твердотільних електронних нанопристроїв.

Ключові слова: нанокompозити, оксид графену, діелектричні властивості, суміш, нанопристрої.

Н.А. Смирнова¹, М.С. Манюк¹, А.В. Коротун^{1,2}, І.М. Тітов³

Оптичне поглинання композиту з наночастинками, вкритими шаром поверхнево-активної речовини

¹Національний університет «Запорізька політехніка», Запоріжжя, Україна, andko@zpu.edu.ua

²Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна

³UAD Systems, Запоріжжя, Україна

В роботі досліджено оптичні властивості нанокompозиту з двошаровими сферичними включеннями «металева ядро – шар поверхнево активної речовини». Розглянуто питання про вплив процесів на інтерфейсі «метал – адсорбат» на збудження поверхневих плазмонних резонансів у наночастинці. Встановлено факт розщеплення поверхневого плазмонного резонансу внаслідок впливу адсорбційних зв'язків поблизу поверхні металевих наночастинок і виникнення додаткових енергетичних станів. Отримано співвідношення для ефективних параметрів, що описують втрати когерентності при розсіюванні на хімічному інтерфейсі. Проведено розрахунки частотних залежностей діагональних компонент тензора діелектричної проникності двошарової наночастинки та коефіцієнта поглинання нанокompозиту. Показано, що частотні залежності дійсної й уявної частин поперечної компоненти діелектричного тензора близькі до аналогічних залежностей дійсної й уявної частин діелектричної функції сферичної металевої наночастинки, в той час як дійсна й уявна частини поперечної компоненти слабко залежать від частоти у видимій області спектра й осцилюють в інфрачервоній області. Встановлено, що коефіцієнт поглинання нанокompозиту може мати один або два максимуми в залежності від розмірів і матеріалу частинок-включень.

Ключові слова: діелектричний тензор, коефіцієнт поглинання, адсорбат, поверхневий плазмонний резонанс, нанокompозит, розмірна залежність, ефективна швидкість релаксації.

Подано до редакції 26.08.2022; Accepted 10.03.2023.

Вступ

Металеві наночастинки відіграють важливу роль в електронних, оптоелектронних, теплових і біомедичних застосуваннях і, саме тому, впродовж тривалого часу привертають увагу дослідників (див., наприклад, [1, 2] та посилання в них). Завдяки цьому виник новий напрям в оптиці металевих наноструктур – наноплазмоніка. Однією з важливих проблем цього напрямку є дослідження оптичного поглинання у зовнішньому електромагнітному полі [3, 4] і налаштування оптичного відгуку, який є надзвичайно корисним для практичних застосувань [5]. Оптичне поглинання металевих наночастинок викликане поверхневими плазмонними резонансами (ППР), які є колективними коливаннями електронів провідності,

збудженими електромагнітною хвилею [6].

Локалізовані ППР металевих наночастинок із найпростішою геометрією (сфери, еліпсоїди, циліндри) є фундаментальними для розуміння властивостей поверхневих плазмонів і досліджуються вже кілька десятиліть (див. роботу [7] та посилання в ній). Проте, дані стосовно розмірних залежностей частот ППР і ширин резонансних ліній, наявні в літературі, є вельми суперечливими, а домінуючий фізичний механізм, який визначає ці розмірні залежності, є предметом серйозних дискусій (див. роботу [8] та посилання в ній).

Ширина резонансної лінії прямо пропорційна швидкості релаксації (швидкості розпаду плазмона), а адитивний внесок у швидкість релаксації дають різні механізми, зокрема: об'ємне загасання, розсіювання на поверхні наночастинок та радіаційне загасання [9].

Об'ємне загасання визначається процесами електрон-електронного, електрон-фононного розсіювання, а також розсіюванням електронів на домішкових атомах і дефектах кристалічної структури [10]. В свою чергу, внесок розсіювання електронів на поверхні наночастинок збільшується зі зменшення їх розміру [11], в той час як радіаційне загасання відіграє суттєву роль для відносно великих частинок [12].

У більшості експериментальних [13–15] і теоретичних робіт [11,12,16–19] вважалося, що ширина лінії ППР у металевих наночастинках гладко змінюється зі зміною діелектричної проникності оточуючого середовища. Проте, в роботі [20] в рамках методу кінетичних рівнянь встановлено, що ширина лінії ППР осцилює як функція діелектричної проникності оточуючого середовища. В роботах [11, 12] з використанням цього ж методу було отримано вирази для часу життя поверхневих плазмонів з урахуванням поверхневого і радіаційного каналів релаксації, а в [21] чисельні дослідження, які базувалися на залежному від часу наближенні локальної густини, вказали на існування розмірних осциляцій ширини лінії ППР.

Ще одним важливим фактором зсуву й уширення піків ППР є наявність поверхнево-активної речовини (молекул, адсорбованих на поверхні наночастинок), що використовується для стабілізації металевих наночастинок [22]. Це пов'язане з тим, що внаслідок утворення адсорбційних зв'язків поблизу поверхні металевих наночастинок виникають додаткові енергетичні стани, які сприяють розпаду збуджених у частинці поверхневих плазмонів. Тому наявність хімічно модифікованої поверхні призводить до зниження амплітуди і збільшення ширини піків ППР у металевих наночастинках, що було підтверджено за допомогою двофотонної фотоemisійної спектроскопії [23]. Величина уширення лінії ППР розглядається як один із головних параметрів у таких застосуваннях як сенсорика [24], посилене поверхню Раманівське розсіяння [25], концентрація поля на торцях нанодротів [26], плазмонна нанолітографія [27], нанооптика [28] тощо.

Великий практичний інтерес з точки зору створення матеріалів із наперед заданими властивостями викликає дослідження оптичних характеристик композитів із двошаровими наночастинками-включеннями різної морфології. Так, у попередніх роботах [29–31] було досліджено поглинання композитами з двошаровими сферичними наночастинками, а саме: метал-оксидними [29], біметалевими [30], оболонковими [31]. Зокрема, в [29] було встановлено, що чисельні результати в рамках моделі частинки з оксидною оболонкою добре узгоджуються з експериментальними результатами стосовно спектра поглинання. Крім того, відомо, що оптичні властивості як металевих наночастинок, так і адсорбатів, якими ці частинки функціоналізуються, сильно відрізняються від властивостей композитної частинки. Треба відмітити, що питання про вплив шару поверхнево-активної речовини на поглинальні властивості нанокompозиту з включеннями типу «метал – адсорбат» є недослідженим. Тому дослідження впливу хімічної взаємодії на інтерфейсі

«металеве ядро – шар адсорбату» на спектри поглинання нанокompозиту з такими шаруватими частинками є актуальним.

I. Основні співвідношення

Розглянемо композит, який складається з діелектричного середовища проникністю ϵ_m та занурених у це середовище сферичних металевих наночастинок, вкритих шаром адсорбованих молекул (рис. 1).

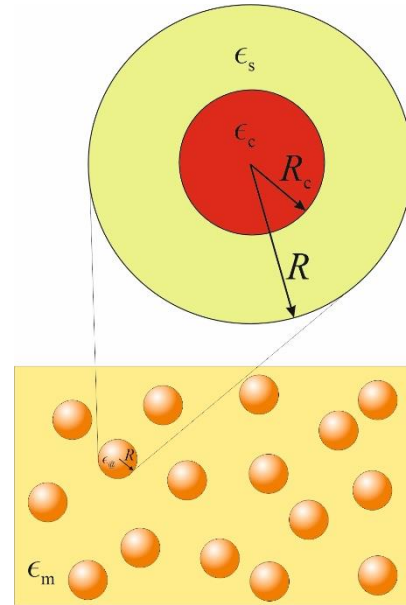


Рис. 1. Геометрія задачі.

Внаслідок наявності шару адсорбату на наночастиці розсіювання електронів матиме анізотропний характер, а коефіцієнт поглинання такого композиту дорівнюватиме [32]

$$\eta(\omega) = \frac{1}{3} (2\eta_{\perp}(\omega) + \eta_{\parallel}(\omega)), \quad (1)$$

де

$$\eta_{\perp(\parallel)}(\omega) = \frac{9\omega}{c} \beta \epsilon_m^{3/2} \frac{\text{Im}\epsilon_{\text{@}}^{\perp(\parallel)}(\omega)}{[\text{Re}\epsilon_{\text{@}}^{\perp(\parallel)}(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\text{Im}\epsilon_{\text{@}}^{\perp(\parallel)}(\omega)]^2}. \quad (2)$$

Тут ω – частота падаючої електромагнітної хвилі, а c – її швидкість; β – об'ємний вміст металевої фракції в діелектричній матриці; $\epsilon_{\text{@}}^{\perp(\parallel)}$ – діагональні компоненти діелектричного тензора композитної наночастинки «металеве ядро – адсорбований шар молекул», які визначаються співвідношенням [33]

$$\epsilon_{\text{@}}^{\perp(\parallel)} = \epsilon_s \frac{\epsilon_c^{\perp(\parallel)} + 2\epsilon_s + 2\beta_c(\epsilon_c^{\perp(\parallel)} - \epsilon_s)}{\epsilon_c^{\perp(\parallel)} + 2\epsilon_s - \beta_c(\epsilon_c^{\perp(\parallel)} - \epsilon_s)}. \quad (3)$$

У формулі (3) $\beta_c = (R_c/R)^3$ – об'ємний вміст металу в композитній частинці (R_c – радіус металевого ядра, R – радіус всієї композитної частинки), ϵ_s – діелектрична проникність адсорбату, а

компоненти тензора діелектричної проникності металевого ядра в рамках моделі Друде мають вигляд

$$\epsilon_c^{\perp(\parallel)} = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)})}, \quad (4)$$

де ϵ^∞ – внесок кристалічної ґратки в діелектричну проникність; ω_p – частота об'ємних плазмонів, а вираз для ефективної швидкості релаксації має вигляд

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s + \gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{chem}}^{\perp(\parallel)}. \quad (5)$$

У співвідношенні (5) γ_{bulk} – швидкість об'ємної релаксації, яку для кожного металу можна вважати сталою величиною; γ_s і γ_{rad} – швидкості поверхневої релаксації і радіаційного загасання. Відзначимо, що для відносно невеликих частинок величиною γ_{rad} можна знехтувати.

Швидкість поверхневої релаксації можна записати у вигляді

$$\gamma_s = \mathcal{A}_{\text{size}} \frac{v_F}{R_c}, \quad (6)$$

де v_F – ферміївська швидкість електронів;

$$\mathcal{A}_{\text{size}} = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left[1 - \frac{2v_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{v_s} + \frac{2v_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{v_s} \right) \right] \quad (7)$$

– ефективний параметр, який описує ступінь втрати когерентності при розсіюванні електронів на поверхні наночастинки [11], $v_s = v_F/2R_c$ – частота індивідуальних осциляцій електронів.

Останній доданок у формулі (5) описує процеси релаксації, зумовлені наявністю інтерфейсу «метал – адсорбований шар» [34,35]

$$\gamma_{\text{chem}}^{\perp(\parallel)} = \mathcal{A}_{\perp(\parallel)}^{\text{interface}} \frac{v_F}{R_c}. \quad (8)$$

Для розрахунку параметрів $\mathcal{A}_{\perp(\parallel)}^{\text{interface}}$ скористаємось підходом, запропонованим у [34]. В рамках даного підходу локальна густина станів, що виникає навколо адсорбованого атома (молекули) може бути описана формулою Лоренца

$$\rho_a(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a/2}{(\varepsilon - \varepsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2} \quad (9)$$

де ε_a і Γ_a – амплітуда і ширина спектральних ліній, відповідно.

Отже, частотні залежності коефіцієнтів $\mathcal{A}_{\perp(\parallel)}^{\text{interface}}$ визначаються формулами

$$\mathcal{A}_{\perp}^{\text{interface}} = 4n_a \frac{\omega_{sp}}{v_F} \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon^\infty + 2\varepsilon_s} \mathcal{F}_{\perp}(\omega); \quad (10)$$

$$\mathcal{A}_{\parallel}^{\text{interface}} = \frac{3}{8} n_a \sigma_0 \left(\frac{1 + 2\varepsilon_s}{\varepsilon^\infty + 2\varepsilon_s} \right) \mathcal{J}(\omega). \quad (11)$$

У формулах (10) і (11): $\sigma_0 = 64\omega_F Q/3\pi n_e v_F$ (n_e – концентрація електронів, Q – число, яке залежить від симетрії адсорбованого резонансного стану, $Q = 0,2$ для s - і p_z -станів, $Q \approx 0,33$ – для p_x - і p_y -станів); $\omega_F = \varepsilon_F/\hbar$ (ε_F – енергія Фермі); n_a – поверхнева густина адсорбованих атомів; ω_{sp} – частота ППР, а

$$\mathcal{J}(\hbar\omega) = \frac{\pi}{4\varepsilon_F \hbar\omega} \int_{\varepsilon_F - \hbar\omega}^{\varepsilon_F} d\varepsilon [\varepsilon \Gamma_a \rho_a(\varepsilon + \hbar\omega) (\varepsilon + \hbar\omega) \Gamma_a \rho_a(\varepsilon)], \quad (12)$$

$$\mathcal{F}_{\perp}(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi^2 \varepsilon_0} (ed)^2 \int_{\varepsilon_F - \hbar\omega}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \rho_a(\varepsilon) \rho_a(\varepsilon + \hbar\omega). \quad (13)$$

Де d – відстань між центром адсорбованої молекули і площиною зображення.

Розраховуючи інтеграли в (12) та (13) з урахуванням виразу (9), отримаємо

$$\mathcal{A}_{\parallel}^{\text{interface}} = \frac{3\Gamma_a}{16\varepsilon_F} n_a \sigma_0 \left(\frac{1 + 2\varepsilon_s}{\varepsilon^\infty + 2\varepsilon_s} \right)^2 \left\{ \arctg \frac{2(\varepsilon_F - \varepsilon_a)}{\Gamma_a} + \frac{\Gamma_a}{8\hbar\omega} \ln \frac{(\varepsilon_F + \hbar\omega - \varepsilon_a)^2 + (\frac{\Gamma_a}{2})^2}{(\varepsilon_F - \hbar\omega - \varepsilon_a)^2 + (\frac{\Gamma_a}{2})^2} - \frac{1}{2\hbar\omega} \left[(\hbar\omega + \varepsilon_a) \arctg \frac{2(\varepsilon_F - \hbar\omega - \varepsilon_a)}{\Gamma_a} + (\hbar\omega - \varepsilon_a) \arctg \frac{2(\varepsilon_F + \hbar\omega - \varepsilon_a)}{\Gamma_a} \right] \right\} \quad (14)$$

$$\mathcal{A}_{\perp}^{\text{interface}} = \frac{(ed)^2}{2\pi^2 \varepsilon_0} n_a \frac{\omega_{sp}}{v_F} \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon^\infty + 2\varepsilon_s} \frac{\Gamma_a^2}{\hbar^2 \omega^2 + \Gamma_a^2} \times \left\{ \frac{2}{\Gamma_a} \left(\arctg \frac{2(\varepsilon_F + \hbar\omega - \varepsilon_a)}{\Gamma_a} - \arctg \frac{2(\varepsilon_F - \hbar\omega - \varepsilon_a)}{\Gamma_a} \right) + \frac{1}{\hbar\omega} \ln \frac{[(\varepsilon_F + \hbar\omega - \varepsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2][(\varepsilon_F - \hbar\omega - \varepsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2]}{[(\varepsilon_F - \varepsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2]} \right\} \quad (15)$$

Надалі співвідношення (1) – (3) з урахуванням формул (4) – (8) і (14), (15) використовуватимуться для отримання чисельних результатів.

II. Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки проводилися для композитів із частинками різного складу і розміру, вкритих шаром олеїламіну різної товщини, розташованими у різних матрицях. Параметри металів і діелектричні проникності матриць наведено в табл. 1 і 2, а параметри олеїламіну – в табл. 3, відповідно.

На рис. 2 наведено частотні залежності дійсних частин діагональних компонент діелектричного тензора сферичної частинки Au, вкритої шаром олеїламіну. Потрібно відмітити, що характер залежностей $Re\epsilon_{\parallel}^{\omega}(\hbar\omega)$ і $Re\epsilon_{\perp}^{\omega}(\hbar\omega)$ істотно відрізняється. Так, частотні залежності дійсної частини поздовжньої компоненти діелектричного тензора (рис. 2, a) якісно подібні до аналогічних залежностей для металевих сферичних наночастинок, вкритих шаром звичайного діелектрика [36]. Ця подібність полягає в наявності двох екстремумів (максимуму і мінімуму) і дрібномасштабних осциляцій в інфрачервоній частині спектра внаслідок прояву кінетичних ефектів, а також в однаковому характері зсувів максимумів зі збільшенням радіусу частинки (послідовність кривих 1 → 2 → 3) і товщини зовнішнього шару (криві у послідовності 4 → 2 → 5). Стосовно залежності $Re\epsilon_{\perp}^{\omega}(\hbar\omega)$ відзначимо, що у видимій частині спектра ця величина незначно зменшується зі збільшенням частоти, в той час як в інфрачервоній області спектра ці залежності мають декілька мінімумів і максимумів (рис. 2, b). Така поведінка пояснюється суттєвим впливом локальної густини станів, створюваної адсорбованими молекулами олеїламіну на $Re\epsilon_{\perp}^{\omega}$, тоді як подібний вплив на $Re\epsilon_{\parallel}^{\omega}$ майже відсутній.

Криві частотних залежностей уявних частин діагональних компонент діелектричного тензора частинки Au@OAm зображено на рис. 3. Зазначимо, що, як і у випадку залежностей $Re\epsilon_{\parallel}^{\omega}(\hbar\omega)$ залежності

$Im\epsilon_{\parallel}^{\omega}(\hbar\omega)$ (рис. 3, a) якісно подібні аналогічним

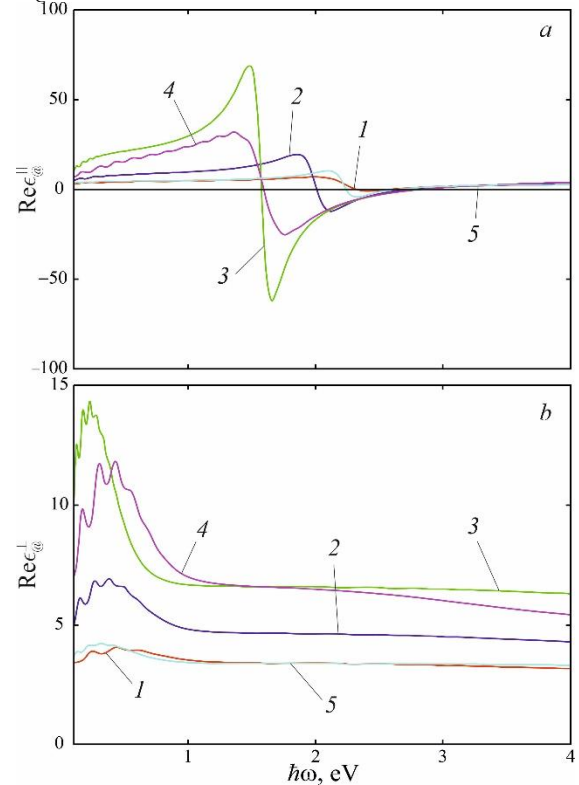


Рис. 2. Частотні залежності дійсних частин поздовжньої (a) і поперечної (b) компонент діелектричного тензора для частинок різних розмірів із ядром Au: 1 – $R_c = 10$ nm; $t = 5$ nm; 2 – $R_c = 20$; $t = 5$ nm; 3 – $R_c = 50$; $t = 5$ nm; 4 – $R_c = 20$; $t = 2$ nm; 5 – $R_c = 20$; $t = 10$ nm.

залежностям для метал-діелектричних наночастинок. Так, збільшення розмірів металевого ядра (збільшення вмісту металу в наночастинці) має наслідком збільшення величини $max(Im\epsilon_{\parallel}^{\omega})$ та їх зсув в область менших частот («червоний» зсув) – криві у послідовності 1 → 2 → 3, а зі збільшенням товщини

Таблиця 1.

Параметри металів (див., наприклад, [36, 37] та посилання в них)

Метали Параметри	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Al
$n_e, 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	5.91	5.85	17.2	2.53	9.1	18.2
ϵ^{∞}	9.84	3.70	12.03	2.52	4.42	0.7
$\hbar\omega_p, \text{ eV}$	9.07	9.17	12.6	9.7	15.2	15.4
$\hbar\gamma_{bulk}, \text{ eV}$	0.023	0.016	0.024	0.091	0.069	0.082
$\epsilon_F, \text{ eV}$	5.59	5.72	7.56	8.49	13.6	11.03
$v_F, 10^6 \text{ m/s}$	1.41	1.49	1.34	2.84	2.98	1.91

Таблиця 2.

Діелектричні проникності матриць [35]

Речовина	Повітря	CaF ₂	Тефлон	Al ₂ O ₃	TiO ₂	C ₆₀
ϵ_m	1	1.54	2.3	3.13	4.0	6.0

Таблиця 3.

Параметри олеїламіну [38]

$d, \text{ nm}$	$n_a, \text{ cm}^{-2}$	$\epsilon_a, \text{ eV}$	$\Gamma_a, \text{ eV}$	ϵ_s
10	$1.27 \cdot 10^{12}$	1	1	2.13

адсорбованого шару – «синій» зсув з одночасним зменшенням величини максимуму (криві у послідовності $4 \rightarrow 2 \rightarrow 5$). Що ж стосується залежностей $Im\epsilon_{\parallel}^{\circ}(\hbar\omega)$, то треба відмітити слабку залежність від частоти у видимій частині спектра і складну залежність (наявність осциляцій) в інфрачервоній області (рис. 3, *b*). Така поведінка уявної частини поперечної компоненти діелектричного тензора також пояснюється впливом індукованої адсорбованими молекулами локальної густини станів.

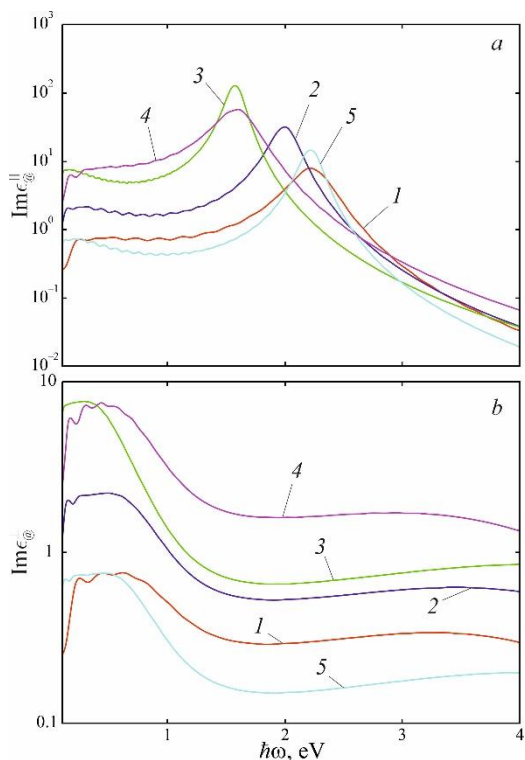


Рис. 3. Частотні залежності уявних частин поздовжньої (*a*) і поперечної (*b*) компонент діелектричного тензора для частинок різних розмірів із ядром Au за тих же значень параметрів, що і на рис. 2.

На рис. 4 і 5 продемонстровано криві частотних залежностей дійсних та уявних частин діагональних компонент діелектричного тензора для частинок фіксованого розміру з ядрами різних металів. Потрібно відмітити, що якісно криві $Re\epsilon_{\parallel}^{\circ}(\hbar\omega)$ та $Im\epsilon_{\parallel}^{\circ}(\hbar\omega)$ (рис. 4, *a* і 5, *a*) для частинок із ядрами різних металів подібні (наявність двох максимумів і мінімумів для $Re\epsilon_{\parallel}^{\circ}$ і максимумів для $Im\epsilon_{\parallel}^{\circ}$), проте, кількісно ці криві відрізняються як за величиною, так і за розташуванням екстремумів. Такі кількісні відмінності пов'язані з суттєвою різницею внесків кристалічної ґратки в діелектричну проникність і частот об'ємних плазмонів для різних металів. Криві $Re\epsilon_{\perp}^{\circ}(\hbar\omega)$ та $Im\epsilon_{\perp}^{\circ}(\hbar\omega)$ для частинок із ядрами різних металів також якісно подібні (рис. 4, *b* і 5, *b*), у видимій частині спектра практично не залежать від частоти та осцилюють в інфрачервоній області спектра, причому у всій досліджуваній області частот значення як $Re\epsilon_{\perp}^{\circ}$, так і $Im\epsilon_{\perp}^{\circ}$ для всіх частинок

мають однаковий порядок.

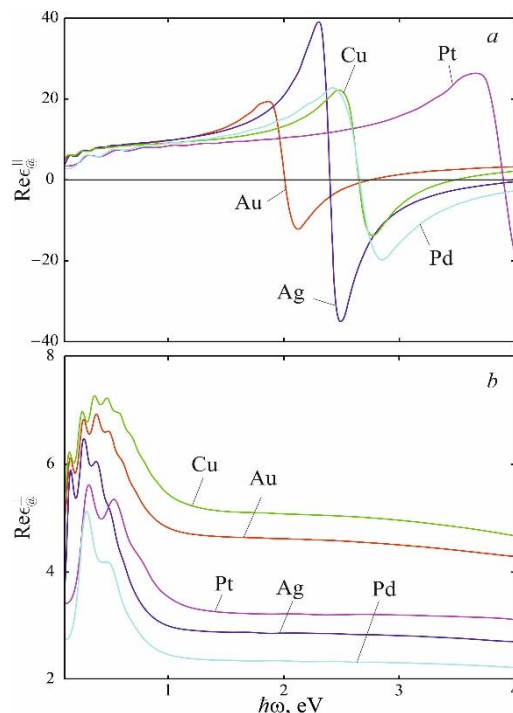


Рис. 4. Частотні залежності дійсних частин поздовжньої (*a*) і поперечної (*b*) компонент діелектричного тензора для частинок із ядрами різних металів ($R_c = 20 \text{ nm}$; $t = 5 \text{ nm}$).

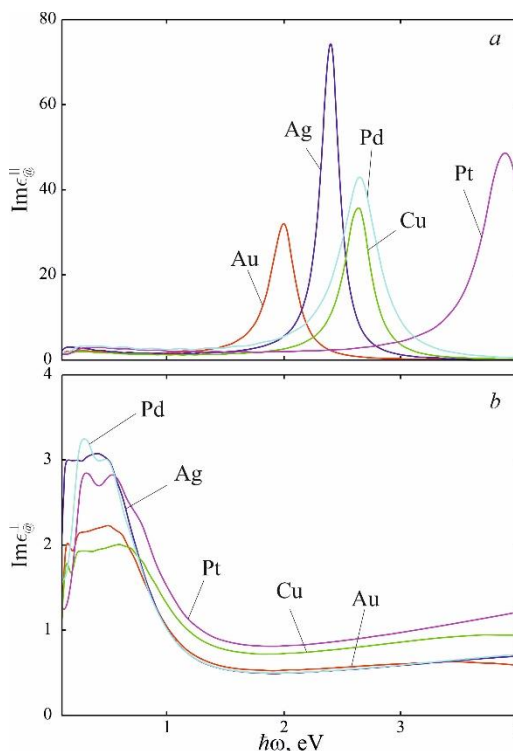


Рис. 5. Частотні залежності уявних частин поздовжньої (*a*) і поперечної (*b*) компонент діелектричного тензора для частинок із ядрами різних металів ($R_c = 20 \text{ nm}$; $t = 5 \text{ nm}$).

Частотні залежності поперечного, поздовжнього та інтегрального коефіцієнта поглинання композиту з наночастинками Au@OAm ($R_c = 20 \text{ nm}$, $t = 5 \text{ nm}$)

показано на рис. 6, а. Внаслідок того, що η_{\perp} має максимум в інфрачервоній області спектра, а η_{\parallel} – у видимій, інтегральний коефіцієнт поглинання η_{Σ} матиме два максимуми, які відповідають максимумам $\eta_{\perp(\parallel)}$. Відмітимо, що $max \eta_{\parallel}$ досягається на частоті поверхневого плазмонного резонансу ω_{sp}^{\parallel} , яка близька до частоти ω_{sp} для сферичної метал-діелектричної частинки (у випадку $\gamma_{chem}^{\perp} = \gamma_{chem}^{\parallel} = 0$ розщеплення частот зникає і $\omega_{sp}^{\parallel} = \omega_{sp}^{\perp} = \omega_{sp}$).

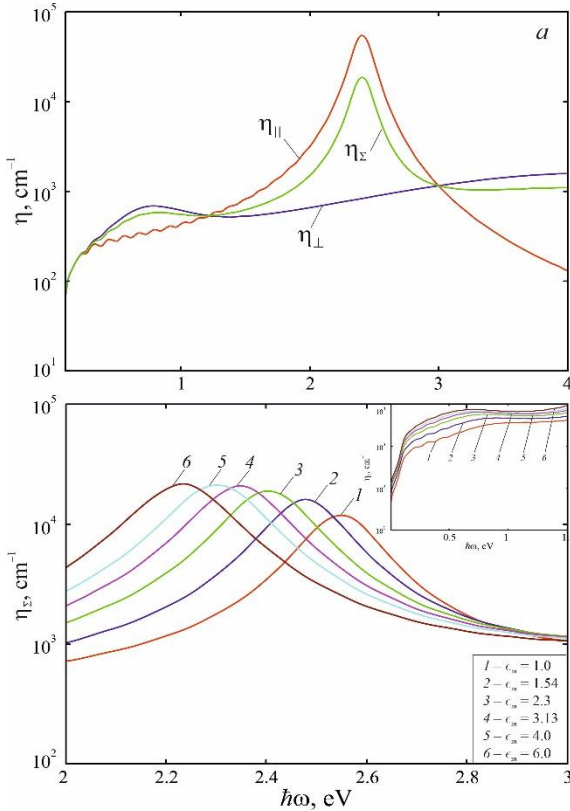


Рис. 6. Частотні залежності: а – поздовжнього, поперечного та інтегрального коефіцієнтів поглинання композиту з частинками Au@OAm в тефлоні ($\beta = 0.15$); б – інтегрального коефіцієнта поглинання композиту з частинками Au@OAm ($\beta = 0.15$) у різних матрицях ($R_c = 20 nm$; $t = 5 nm$).

Визначимо тепер частоту поздовжнього поверхневого плазмонного резонансу. Як відомо,

умовою збудження ППР є

$$\eta_{\parallel}(\omega) \rightarrow max$$

або

$$Re\epsilon_{\parallel}^{\omega} + 2\epsilon_m = 0. \quad (16)$$

Використовуючи вирази (3) і (4) та враховуючи, що в оптичному діапазоні частот $\omega \gg \gamma_{eff}^{\parallel}$, одержимо співвідношення для частоти ППР

$$\omega_{sp}^{\parallel} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon^{\infty} + 2\epsilon_s \frac{(1-\beta_c)\epsilon_s + (2+\beta_c)\epsilon_m}{(1+2\beta_c)\epsilon_s + 2(1-\beta_c)\epsilon_m}}}. \quad (17)$$

Розрахунки частот поздовжнього ППР за формулою (17) для частинок у тефлоні і C_{60} із різними металевими ядрами за різного вмісту металу наведено в табл. 4. Відмітимо, що зі збільшенням діелектричної проникності матричного діелектрика та об'ємного вмісту металеві фракції (зменшення товщини шару адсорбату) зменшується частота ППР. В той же час в ряду металів $Au \rightarrow Ag \rightarrow Cu \rightarrow Pt$ частота ППР збільшується, оскільки $\omega_p^{Au} < \omega_p^{Ag} < \omega_p^{Cu} < \omega_p^{Pt}$.

Відносно $max \eta_{\perp}$ в інфрачервоній області спектра потрібно вказати, що він може бути пов'язаний як із ППР на частоті ω_{sp}^{\perp} , так і з кінетичними ефектами в цій області частот. Детальному дослідженню цього питання і розвитку відповідної теорії автори планують присвятити свої наступні роботи. Результати розрахунків впливу діелектричних властивостей матриці на інтегральний коефіцієнт поглинання композиту з частинками Au@OAm (рис. 6, б) свідчать про наявність червоного зсуву і невеликого збільшення величини максимуму інтегрального коефіцієнта поглинання зі збільшенням діелектричної проникності матричного середовища.

Результати розрахунків частотної залежності інтегрального коефіцієнта поглинання для композиту з наночастинками Au@OAm різних розмірів вказують на те, що положення максимуму інтегрального коефіцієнта поглинання (у видимій області спектра) практично не залежить від радіусу металевого ядра частинки і товщини шару адсорбованих молекул (рис. 7, а). В той же час, чим більшим є вміст металу в

Таблиця 4.

Частоти ППР для наночастинок із ядрами різних металів і з різним об'ємним вмістом металу

β_c	$\epsilon_m = 2.3$				$\epsilon_m = 6.0$			
	$\omega_{sp}^{\parallel}, eV$				$\omega_{sp}^{\parallel}, eV$			
	Au	Ag	Cu	Pt	Au	Ag	Cu	Pt
0.1	2.413	3.242	3.118	5.159	2.385	3.176	3.086	5.062
0.2	2.410	3.235	3.115	5.150	2.351	3.099	3.049	4.950
0.3	2.407	3.229	3.112	5.140	2.315	3.019	3.007	4.831
0.4	2.404	3.222	3.109	5.130	2.275	2.935	2.963	4.706
0.5	2.402	3.215	3.106	5.120	2.232	2.846	2.913	4.573
0.6	2.399	3.209	3.102	5.110	2.185	2.753	2.859	4.432
0.7	2.396	3.202	3.099	5.100	2.134	2.653	2.799	4.281
0.8	2.393	3.195	3.096	5.091	2.076	2.548	2.731	4.120
0.9	2.390	3.188	3.093	5.081	2.013	2.435	2.656	3.946
1.0	2.387	3.181	3.089	5.070	1.941	2.313	2.570	3.758

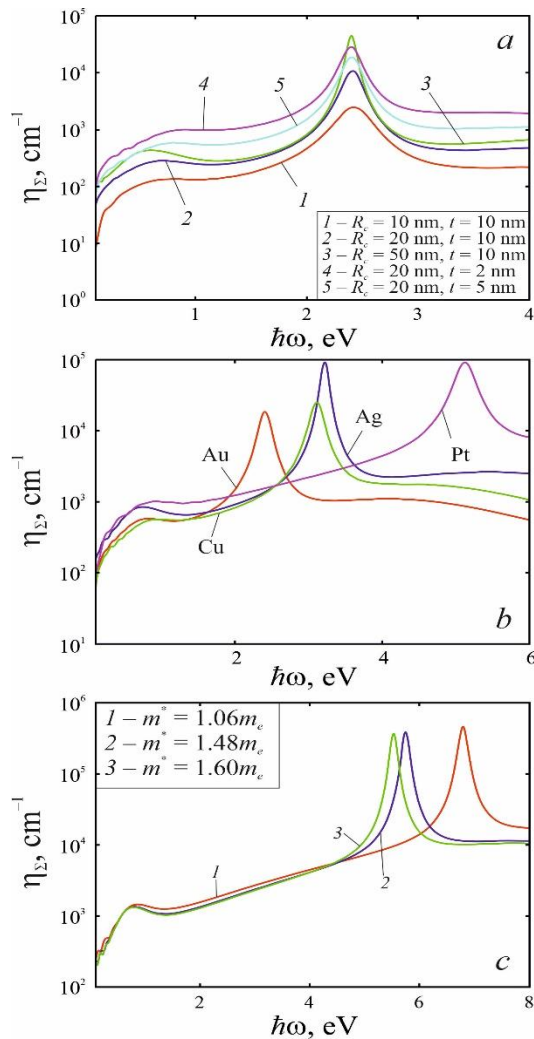


Рис. 7. Частотні залежності інтегрального коефіцієнта поглинання композиту з частинками в тефлоні ($\beta = 0.15$): *a* – Au@OAm різних розмірів; *b* – фіксованого розміру ($R_c = 20 \text{ nm}$; $t = 5 \text{ nm}$) з ядрами різних металів; *c* – Al@OAm фіксованого розміру ($R_c = 20 \text{ nm}$; $t = 5 \text{ nm}$) за різних значень ефективного маси.

наночастинці, тим більшою буде величина цього максимуму, а також починає проявлятися другий максимум в інфрачервоній області спектра. Крім того, максимуми $\eta_\Sigma(\hbar\omega)$ зсуваються в «синій» бік, а їх величина збільшується в ряду матеріалів ядер частинок-включень

$\text{Au} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Pt}$ (рис. 7, *b*), оскільки саме в такому порядку збільшуються частоти поверхневого плазмонного резонансу. Другий максимум інтегрального коефіцієнта поглинання (в інфрачервоній області спектра) є помітним лише для частинок-включень із ядрами Au, Cu, Ag. Також відмітно, що $\text{max } \eta_\Sigma$ для композиту з частинками Al@OAm зсувається в «синій» бік зі зменшенням ефективного маси електрона (рис. 7, *c*), оскільки при цьому зростає частота об'ємних плазмонів і, відповідно, частота поверхневого плазмонного

резонансу.

Висновки

Побудовано теорію поглинання світлових хвиль композитом зі сферичними двошаровими наночастинками типу «металеве ядро – оболонка поверхнево-активної речовини».

Проаналізовано внесок усіх механізмів релаксації, зокрема, і механізму, пов'язаного з наявністю інтерфейса «метал – адсорбований шар», в уширення ліній поверхневого плазмонного резонансу.

Встановлено, що поведінка частотних залежностей дійсної й уявної частин поздовжньої компоненти діелектричного тензора композитних сферичних наночастинок така сама, як і частотних залежностей дійсної й уявної частин діелектричної функції сферичної металевої наночастинки, а саме, однакова кількість екстремумів дійсних й уявних частин, наявність дрібномасштабних осциляцій в інфрачервоній області спектра, викликаних кінетичними явищами, а також червоний зсув максимумів зі збільшенням радіуса частинки.

Показано, що вплив локальної густини станів, створюваної молекулами адсорбату є суттєвим для дійсної й уявної частин поперечної компоненти діелектричного тензора двошарової наночастинки.

Продемонстровано наявність двох максимумів на частотних залежностях інтегрального коефіцієнта поглинання композиту зі сферичними шаруватими наночастинками «металеве ядро – шар адсорбату», розташованих у різних частинах спектра. Ці максимуми відповідають максимумам поперечного і поздовжнього коефіцієнтів поглинання. Причому максимуми поздовжнього коефіцієнта поглинання досягаються на частотах поверхневого плазмонного резонансу, близьких до аналогічних величин для сферичних метал-діелектричних наночастинок.

У бездисипативному наближенні простежено еволюцію розмірних залежностей частоти поздовжнього ППР двошарових наночастинок «метал – шар адсорбату» зі збільшенням вмісту металевої фракції для різних діелектричних матриць та ядер різних металів.

Смирнова Н.А. – старший викладач кафедри мікро- та наноелектроніки НУ «Запорізька політехніка»;

Манюк М.С. – магістр з мікро- та наносистемної техніки, кафедра мікро- та наноелектроніки НУ «Запорізька політехніка»;

Коротун А.В. – професор кафедри мікро- та наноелектроніки НУ «Запорізька політехніка», старший науковий співробітник Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, доцент, кандидат фіз.-мат. наук;

Титов І.М. – математик UAD Systems.

- [1] P. Yang, J. Zheng, X. Yong, Q. Zhang, L. Jiang, *Colloidal synthesis and applications of plasmonic metal nanoparticles*, Adv. Mater., 28, 10508 (2016); <https://doi.org/10.1002/adma.201601739>.
- [2] M.C. Mathpal, P. Kumar, A.K. Tripathi, R. Balasubramanian, M.K. Singh, J.S. Chung, A. Agarwal, *Facile deposition and plasmonic resonance of Ag-Au nanoparticles in titania thin film*, New J. Chem., 39, (2015); <https://doi.org/10.1039/C5NJ00710K>.
- [3] J. Wang, G. Jia, B. Zhang, H. Liu, C. Liu, *Formation and optical absorption property of nanometer metallic colloids in Zn and Ag dually implanted silica: Synthesis of the modified Ag nanoparticles*, J. Appl. Phys., 113, 034304 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4775820>.
- [4] G. Jia, H. Liu, M. Xiaoyu, H. Dai, C. Liu *Xe ion irradiation-induced polycrystallization of Ag nanoparticles embedded in SiO₂ and related optical absorption property*, Opt. Mater. Express, 4(7), 1303 (2014); <https://doi.org/10.1364/OME.4.001303>.
- [5] C.P. Byers, H. Zhang, D.F. Swearer, M. Yorulmaz, B.S. Hoener, D. Huang, A. Hoggard, W.S. Chang, P. Mulvaney, E. Ringe, *From tunable core-shell nanoparticles to plasmonic drawbridges: Active control of nanoparticle optical properties*, Sci. Adv., 1(11), 1500988 (2015); <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500988>.
- [6] J. Jana, M. Ganguly, T. Pal, *Enlightening surface plasmon resonance effect of metal nanoparticles for practical spectroscopic application*, RSC Adv., 6(89), 86174 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6RA14173K>.
- [7] S. Raza, S.I. Bozhevolnyi, M. Wubs, N.A., *Nonlocal optical response in metallic nanostructures*, J. Phys.: Condens. Matter., 27, 183204 (2015); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/18/183204>.
- [8] N. A. Mortensen, S. Raza, M.Wubs, T. Sndergaard, and S. I. Bozhevolnyi, *A generalized non-local optical response theory for plasmonic nanostructures*, Nat. Commun., 5, 3809 (2014); <https://doi.org/10.1038/ncomms4809>
- [9] J. Olson, S. Dominguez-Medina, A. Hoggard, L.-Y. Wang, W.-S. Chang, S. Link, *Optical Characterization of Single Plasmonic Nanoparticles*, Chem. Soc. Rev., 44, 40 (2015); <https://doi.org/10.1039/C4CS00131A>.
- [10] M. Liu, M. Pelton, P. Guyot-Sionnest, *Reduced Damping of Surface Plasmons at Low Temperatures*, Phys. Rev. B, 79, 1 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.035418>.
- [11] N.I. Grigorochuk, P.M. Tomchuk, *Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect*, Phys. Rev. B, 84(8), 085448 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.085448>.
- [12] N.I. Grigorochuk, *Plasmon resonant light scattering on spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric matrix*, EPL, 97(4), 45001 (2012); <https://doi.org/10.1209/0295-5075/97/45001>
- [13] V.M. Lenart, R.F. Turchiello, G.F. Goya, S.L. Gómez, *Enhanced Thermal Lens Effect in Gold Nanoparticle-Doped Lyotropic Liquid Crystal by Nanoparticle Clustering Probed by Z-Scan Technique*, Braz. J. Phys., 45(2), 213(2015); <https://doi.org/10.1007/s13538-015-0301-7>.
- [14] C. Minnai, P. Milani, *Metal-polymer nanocomposite with stable plasmonic tuning under cyclic strain conditions*, Appl. Phys. Lett., 107(7), 073106. (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4928725>
- [15] A. Monti, A. Alù, A.Toscano, F. Bilotti, *Optical invisibility through metasurfaces made of plasmonic nanoparticles*, J. Appl. Phys., 117(12), 123103 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4916257>
- [16] P. Tuersun, *Optimizing the figure of merit of gold nanoshell-based refractive index sensing*, Optik, 127(1), 250 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.10.069>
- [17] P.M. Tomchuk, M.I. Grigorochuk, *Plasmon fluctuations of electrons in metallic nanoparticles of the ellipsoidal form*, Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 29(5), 623 (2007);
- [18] B.N.J. Persson, *Polarizability of small spherical metal particles: influence of the matrix environment*, Surface Science, 281(1-2), 153 (1993); [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90865-H](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90865-H).
- [19] E.A. Coronado, G.C. Schatz, *Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach*, J. Chem. Phys., 119(7), 3926 (2003); <https://doi.org/10.1063/1.1587686>.
- [20] N.I. Grygorochuk, *Behaviour of a line of the surface plasmon resonance in metal nanoparticles*, Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 38(6), 717 (2016); <https://doi.org/10.15407/mfint.38.06.0717>.
- [21] M. Liu, M. Pelton, P. Guyot-Sionnest, *Reduced damping of surface plasmons at low temperatures*, Phys. Rev. B, 79(3), 035418 (2009) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.035418>.
- [22] S. Noël, B. Léger, A. Ponchel, K. Philippot, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, E. Monflier, *Cyclodextrin-based systems for the stabilization of metallic nanoparticles and their versatile applications in catalysis*, Catal Today, 235, 20 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.030>.
- [23] X.-Y. Zhu, *Electron transfer at molecule-metal interfaces: a two-photon photoemission study*, Annu. Rev. Phys. Chem., 53, 221 (2002); <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.53.082801.093725>.
- [24] K.A.Willets, R.P. Van Duyne, *Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing*, Annual Review of Physical Chemistry, 58, 267 (2007); <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607>.
- [25] V.M. Rubish, V.K. Kyrlylenko, M.O. Durkot, L.I. Makar, M.M. Pop, A.A. Tarnaj, M.L. Trunov, S. Mudry, I. Shtablavyi, *Rapid formation methods of arrays of randomly distributed Au and Ag nanoparticles, their morphologies and optical characteristics*, Physics and Chemistry of Solid State, 22(4), 804 (2021); <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.804-810>.
- [26] D. Li, Y. Xia, *Welding and patterning in a flash*, Nature materials, 3(11), 753 (2004); <https://doi.org/10.1038/nmat1245>.

- [27] W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo, X. Zhang, *Plasmonic nanolithography*, Nano Letters, 4 (6), 1085 (2004); <https://doi.org/10.1021/nl049573q>.
- [28] S. Lal, S. Link, N.J. Halas, *Nano-optics from sensing to waveguiding*, Nature Photonics, 1(11), 641 (2007); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.223>.
- [29] A.V. Korotun, A.A. Koval', V.I. Reva, *Absorption of Electromagnetic Radiation by Oxide-Coated Spherical Metal Nanoparticles*, J. Appl. Spectr., 86(4), 606 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10812-019-00866-6>.
- [30] A.V. Korotun, A.A.Koval', V.I. Reva, I.N. Titov, *Optical Absorption of a Composite Based on Bimetallic Nanoparticles. Classical Approach*, Physics of Metals and Metallography, 120(11), 1040 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0031918X19090059>.
- [31] A.V. Korotun, A.A. Koval', I.N. Titov, *Optical Absorption of a Composite Based on Bilayer Metal–Dielectric Spherical Nanoparticles*, J. Appl. Spectr., 87(2), 240 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00991-7>.
- [32] P.M. Tomchuk, V.N.Starkov, *Influence of shape spread in an ensemble of metal Nanoparticles on their optical properties*, Ukrainian Journal of Physics, 63(3), 204 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.3.204>.
- [33] A.V. Korotun, A.O. Koval, V.V. Pogosov, *Optical parameters of bimetallic nanospheres*, Ukr. J. Phys., 66(6), 518 (2021); <https://doi.org/10.15407/ujpe66.6.518>.
- [34] A. Pinchuk, U. Kreibig, *Interface decay channel of particle surface plasmon resonance*, New J. Phys., 5, 151 (2003); <https://doi.org/10.1088/1367-2630/5/1/151>.
- [35] A. Pinchuk, G. von Plessen, U. Kreibig, *Influence of interband electronic transitions on the optical absorption in metallic nanoparticles*, J. Phys. D: Appl. Phys., 37, 3133 (2004); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/22/012>.
- [36] A.V. Korotun, N.I. Pavlyshche, *Cross Sections for Absorption and Scattering of Electromagnetic Radiation by Ensembles of Metal Nanoparticles of Different Shapes*, Physics of Metals and Metallography, 122(10), 941 (2021); <https://doi.org/10.1134/S0031918X21100057>.
- [37] A.V. Korotun, A.A. Koval', *Optical Properties of Spherical Metal Nanoparticles Coated with an Oxide Layer*, Optics and Spectroscopy, 127(6), 1161 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0030400X19120117>.
- [38] S. Peng, J.M. McMahon, G.C. Schatz, S.K. Gray, Y.Sun, *Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 107(33), 14530 (2010); <https://doi.org/10.1073/pnas.1007524107>.

N.A. Smirnova¹, M.S. Maniuk¹, A.V. Korotun^{1,2}, I.M. Titov³

Optical absorption of the composite with the nanoparticles, which are covered with the surfactant layer

¹National University Zaporizhzhia Polytechnic Zaporizhzhia, Ukraine, andko@zp.edu.ua

²G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³UAD Systems, Zaporizhzhia, Ukraine

The optical properties of the nanocomposite with two-layer spherical inclusions “metallic core – surfactant layer” have been studied in the work. The question connected with an influence of the processes at the interface “metal – adsorbate” on the excitation of the surface plasmonic resonances in the nanoparticle has been studied. The fact of splitting of the surface plasmonic resonance due to the influence of the absorption bond near the surface of the metallic nanoparticles and due to the emergence of the additional energy states has been established. The relations for the effective parameters which describe the losses of coherence under the scattering at the chemical interface have been obtained. The calculations for the frequency dependencies of the diagonal components of the dielectric permittivity tensor of two-layer nanoparticle and for the absorption coefficient of the nanocomposite have been performed. It has been shown that the frequency dependencies for the real and imaginary parts of the longitudinal component of the dielectric tensor are close to the similar dependencies for the real and imaginary parts of the dielectric function for the spherical metallic nanoparticle. At the same time the real and imaginary parts of the transverse component weakly depend on the frequency in the visible spectrum and oscillate in the infrared range. It has been established that the absorption coefficient of the composite can have one or two maximums depending on the sizes and on the material of the particles-inclusions.

Keywords: dielectric tensor, absorption coefficient, adsorbate, surface plasmonic resonance, nanocomposite, size dependence, effective relaxation rate.

O.M. Popovych¹, I.M. Budzulyak¹, M.M. Khemii¹, R.V. Ilnytskyi¹, L.S. Yablon¹,
D.I. Popovych², I.I. Panko¹

Laser-modified nanocrystalline NiMoO₄ as an electrode material in hybrid supercapacitors

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, khemiiolha@gmail.com

²Ya. S. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, Lviv, Ukraine

The nanocrystalline NiMoO₄ obtained as a result of hydrothermal synthesis was exposed to laser radiation with a pulse energy of 70 mJ/cm² for 5 minutes. The phase composition and size of crystallites of the triclinic structure of NiMoO₄ were determined by X-ray analysis. The average crystallite size was 18 nm for laser-irradiated nickel molybdate. Impedance analysis was used to analyze the temperature dependence of the electrical conductivity of laser-modified NiMoO₄. The frequency index of the power law, determined by the nonlinear approximation method, was 0.5-0.67, which corresponds to the hopping mechanism of charge carriers. The electrochemical behavior of NiMoO₄ was studied using cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge testing. The laser-irradiated NiMoO₄ reaches a specific capacitance of 553 F/g at a scan rate of 1 mV/s. The hybrid electrochemical system based on electrodes of modified NiMoO₄ and carbon material provides high Coulomb efficiency (95%) for a significant number of charge/discharge cycles.

Keywords: hybrid supercapacitor, laser irradiation, nickel molybdate, electrical conductivity, specific capacitance.

Received 2 October 2023; Accepted 11 March 2023.

Introduction

In the last decades, research in the field of energy storage has significantly increased due to the rapid development of nanotechnology. Energy storage devices are based on electrochemical and electrostatic processes governed by electrons in electrode materials and provide more reliable and flexible power supply while reducing dependence on the fossil fuel industry [1, 2]. The development of hybrid supercapacitors (HSC) is of significant importance for energy accumulation and storage. HSC have several advantages over traditional batteries and supercapacitors [3]. They are capable of achieving higher energy density compared to symmetrical supercapacitors and higher power compared to lithium-ion batteries, making them ideal for applications that require high power output over a long period of time. In a hybrid supercapacitor, the energy storage mechanism is based on both electrochemical and electrostatic principles [4]. A

capacitive electrode stores energy by adsorbing ions, while a battery-type electrode stores energy through an electrochemical reaction. During discharge, both electrodes release the stored energy simultaneously, producing a powerful output current. However, hybrid supercapacitors are still in the early stages of development, and there are challenges that need to be overcome before they can find extensive use. Among them are the optimizations of electrode materials, increasing the energy efficiency of the device, and reducing production costs.

By choosing the optimal methods of obtaining and modifying nanostructure materials, it is possible to increase the energy and power density of accumulation and storage devices [5]. In particular, one of the factors of increasing the surface area, improving the chemical reactivity of the electrode and adsorption of active particles and, accordingly, increasing the performance of devices is the defective structure of electrode materials [6,

7]. However, traditional technologies for obtaining nanomaterials with predetermined structural properties require high temperatures and are energy-intensive. An alternative is laser irradiation of synthesized materials, which is characterized by a much faster and localized thermal effect, allowing for accurate control of the physicochemical properties of the material and its transformation into a more stable energy state [8, 9]. A perspective battery-type material for HSC is the nickel molybdate (NiMoO₄), which stores charge due to the redox reaction of Ni ions and has high electrical conductivity due to Mo ions [10, 11]. By varying the parameters of laser radiation (intensity, pulse duration, operating mode, and wavelength), the structural and morphological properties of nickel molybdate and, accordingly, the capacitive characteristics of electrodes based on it can be significantly improved.

I. Experiment

Nickel molybdate was obtained as a result of hydrothermal synthesis, the procedure of which is presented in [11]. The hydrothermally synthesized nickel molybdate was subjected to laser irradiation. The laser modification was carried out by emission of a Nd–yttrium–aluminum–garnet (Nd-YAG) laser in the near-infrared (1064 nm), which operates in the modulated Q-switched mode with a pulse duration of 10 ns and a pulse repetition rate of 28 Hz. The optimal laser energy in a pulse of 70 mJ/cm² has been experimentally determined, the effect of which does not damage the structure of the material and at the same time stabilizes the energy state. The irradiation duration was 5 minutes.

The crystal structure of the laser-modified material was studied by X-ray diffraction method (DRON powder diffractometer, Cu K α radiation). The temperature behavior of the electrical conductivity of laser-modified nickel molybdate was studied using the AUTOLAB PGSTAT 12 measuring complex in the frequency range of 10⁻²–10⁵ Hz at a voltage of 0 V, in the temperature range of 25–200 °C. The sample was pressed into a cylindrical mold, 14 mm in diameter, with a material thickness of 1 mm. The real conductivity component was determined by the formula: $\sigma = h / (Z' \times S)$, where h is the thickness of the sample, Z' is the experimentally determined real part of the resistivity, S is the surface area of the sample under study. Electrochemical behavior was studied by potentiodynamic and galvanostatic methods using a Tionid charge/discharge stand. Electrochemical studies were carried out in a three-electrode cell using 6 M KOH electrolyte, in which a chlorine-silver electrode was used as a reference electrode, a platinum electrode as an auxiliary electrode, and a nickel molybdate electrode as a working electrode. The working electrode was formed from a mixture of nickel molybdate and acetylene black (80 to 20%) mixed in alcohol and pressed into a nickel mesh, 0.25 cm² in size. The mass of the active material in the electrode was 15 mg.

II. Results and discussions

Fig. 1 shows the X-ray diffraction patterns of the initial and laser-irradiated NiMoO₄ material. The XRD of both NiMoO₄ materials are in agreement with JCPDS 13-0128, which corresponds to a triclinic crystal structure with a P $\bar{1}$ space group [12, 13]. Average crystallite sizes calculated by the Scherer equation: $D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$, where $\lambda = 0.15405$ nm is the wavelength of Cu-K α radiation, β is the FWHM of the most intense maxima, and θ is the Bragg angle, were 17 nm for the initial and 18 nm for the laser-irradiated nickel molybdate. The lack of new bands in the Raman spectra [11] of the laser-irradiated material confirms the stability of the nickel molybdate structure to laser radiation. At the same time, there is a decrease in the integrated intensity and a slight broadening of the XRD bands of the modified material compared to the initial one, indicating the appearance of new structural defects due to laser irradiation.

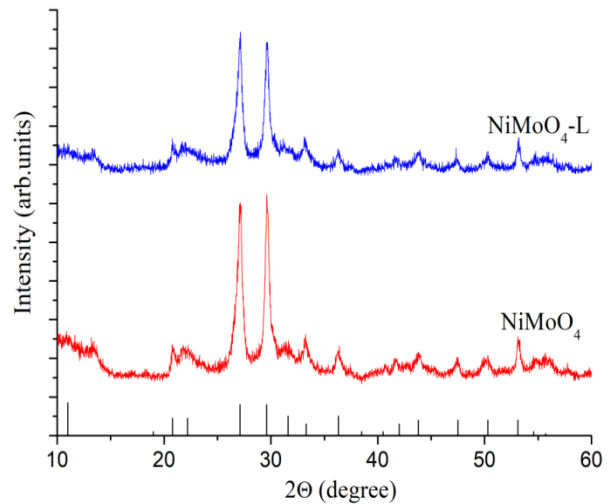


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the initial nickel molybdate (denoted as NiMoO₄) and laser-irradiated material (denoted as NiMoO₄-L).

To determine the effect of laser irradiation on the electrical properties of nickel molybdate, the temperature dependence of the conductivity was studied. The temperature dependence of the electrical conductivity at direct current for the initial and modified NiMoO₄ in the temperature range of 25–150 °C is typical for semiconductor materials (Fig. 2a). The DC electrical conductivity of the initial NiMoO₄ at room temperature is 4·10⁻⁵ S/m, while that of the laser-irradiated one is 3.7·10⁻⁵ S/m. For the initial NiMoO₄, the electrical conductivity increases up to a temperature of 175°C and decreases to 1.6·10⁻⁴ S/m at 200 °C. For laser-modified NiMoO₄, the electrical conductivity reaches its maximum value at 150 °C and decreases to 3.6·10⁻⁵ S/m at 200°C. The decrease in electrical conductivity at higher temperatures may be due to the scattering of charge carriers on lattice vibrations and point defects caused by the presence of higher oxidation states of Ni and Mo, as well as thermally activated defect generation.

The activation energy at DC can be calculated using the Arrhenius equation:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT),$$

where E is the activation energy, k is the Boltzmann constant, σ_0 is a constant, and T is the temperature. For this purpose, the dependences of $\ln\sigma_{dc}$ on $1/T$ were plotted, and their linear approximation was carried out in the temperature range of 25-150 °C (Fig. 2b). As a result, we obtained activation energy values of 0.13 eV for the initial NiMoO₄ and 0.03 eV in the range of 25-75 °C and 0.17 eV at 100-150 °C for the laser-irradiated NiMoO₄. For the modified material, there is an activation of defects with increasing temperature, which can act as traps for charge carriers, which leads to an increase in the activation energy.

To obtain information on the dynamics of charge carriers and to establish the nature of charge transfer mechanisms in nickel molybdate after laser irradiation, the frequency dependence of conductivity on alternating current in the frequency range 10⁻²-10⁵ Hz was studied (Fig. 3a). The relationship between conductivity and frequency of the applied field is described by the

following equation [14]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s,$$

where σ_{dc} is the frequency-independent conductivity, A is a constant value, ω is the angular frequency, and s is the frequency index ($0 < s < 1$). At a value of $s < 1$, the electrical conductivity is governed by the hopping mechanism of charge carriers between localized states or defects in the material by tunneling through a potential barrier. Using this law, the conductivity plot was fitted using the method of nonlinear approximation of curves and is shown in Fig. 3a, and the dependence of the fitted parameters is shown in Fig. 3 b.

The numerical value of the frequency degree and its temperature behavior determine the dominant conduction mechanism in the material. Thus, for the laser-irradiated NiMoO₄, the frequency index was 0.5-0.67 and decreased with increasing temperature (Fig. 3b). At higher temperatures, thermal energy can cause a decrease in the density of localized states, as defects and impurities

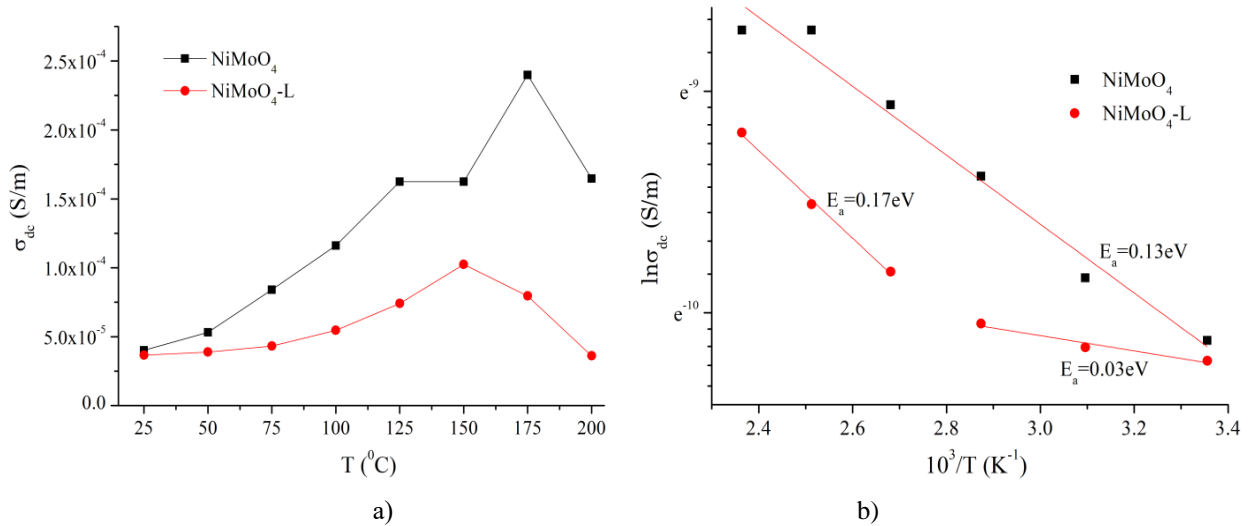


Fig. 2. The temperature dependence of the electrical conductivity (a) and the dependence of $\ln\sigma_{dc}$ on $1/T$ (b) at direct current of the initial and laser-irradiated NiMoO₄.

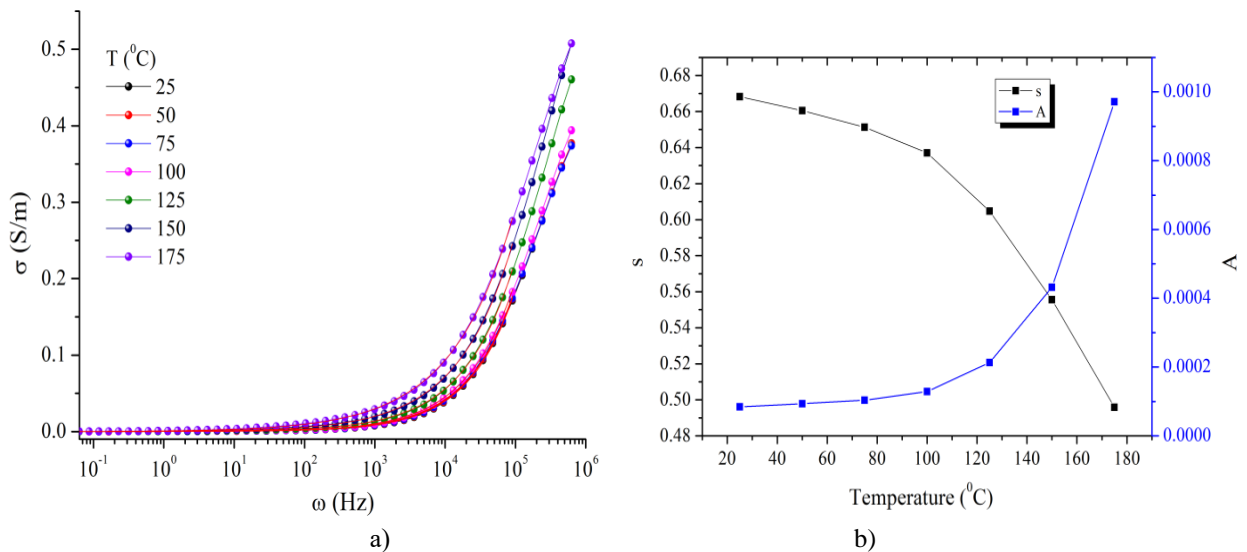


Fig. 3. Temperature dependence of the AC electrical conductivity of laser-irradiated NiMoO₄ (a). Dependence of s and A parameters on temperature (b).

become more mobile and the crystal structure of the material becomes more disordered. This can lead to a decrease in the number of available hopping sites and a corresponding decrease in the value of s . The Jonscher constant A depends on both the type of material and the temperature. The increase in A with increasing temperature (Fig. 3b) is characteristic of many materials with a hopping conduction mechanism and is associated with an increase in thermal energy available to promote the hopping process. At higher temperatures, thermal energy and laser irradiation can help overcome barriers to charge carrier movement by increasing the concentration of charge carriers that can participate in the hopping process, resulting in an increase in the overall electrical conductivity of the material.

The Arrhenius equation was used to determine the activation energy (ΔE_{ac}) of laser-irradiated NiMoO₄ at different frequencies [15]. Fig. 4 shows the linear dependence of $\ln\sigma$ on the inverse temperature. The figure shows that with increasing AC frequency, the activation energy decreases, indicating that at higher frequencies, the charge carriers in the material are subjected to more frequent and rapid changes in the direction of the electric field. This can facilitate the movement of charge carriers and make it easier to overcome the energy barrier. As a result, the activation energy required for the movement of charge carriers will decrease.

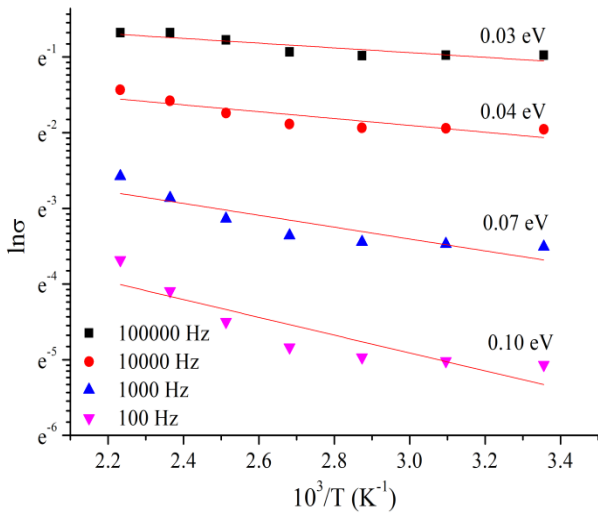
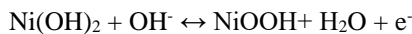
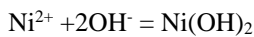


Fig. 4. The variation in σ as a function of inverse temperature (Arrhenius plot) of laser-irradiated NiMoO₄.

To determine the effect of laser irradiation on the capacitive characteristics of nickel molybdate, the electrochemical behavior of two systems was investigated: the initial NiMoO₄ and the laser-irradiated one. Cyclic voltammograms (CV) were recorded in the range of -0.2-0.4 V at a scan rate of 1, 2, 5 and 10 mV/s (Fig. 5a, b). Redox peaks on the CV arise from the interaction of nickel ions from the NiMoO₄ structure with OH⁻ groups from the electrolyte [16]:



One anodic and two cathodic peaks are observed on

the CV of both materials. The appearance of two cathodic peaks indicates that the reduction of NiMoO₄ forms a system with two phases existing at different potentials and is probably γ -NiOOH and β -NiOOH structures [17].

The specific capacitance was calculated using the formula $C=Q/m\Delta U$, where Q is the charge released by the system during cathodic scanning, ΔU is the voltage range, and m is the mass of the active material. The specific discharge capacitance at a scan rate of 1 mV/s was 575 F/g for the initial NiMoO₄ and 553 F/g for the laser-irradiated material and decreased to 242 F/g and 139 F/g at a scan rate of 10 mV/s for NiMoO₄ and NiMoO₄-L, respectively (Fig. 5c). For battery-type electrodes, such as nickel molybdate, the specific capacitance is mainly determined by the redox reactions of the active material and the diffusion of ions into and out of the electrode structure. As the scan rate increases, the time available for ion diffusion decreases, resulting in less efficient transportation of ions to the electrode. As a result, the capacitance decreases. In addition, at higher scan rates (10 mV/s), redox reactions on the electrode surface may not be able to keep up with the potential change, which leads to a decrease in the electrode area involved in the reaction, which also leads to a slight decrease in the capacitance. The laser-modified NiMoO₄ has a slightly lower capacitance compared to the initial material due to the reorganization of defects in the system, which stabilizes after laser irradiation.

Fig. 5 d shows the galvanostatic charge/discharge curves of the initial NiMoO₄ and laser-irradiated at a current of 0.2 A/g in the range of -0.2 to 0.35 V. The asymmetry of the charge/discharge curves is caused by the irreversibility of the electrolyte in the structure of electrode materials due to the passage of Faraday reactions. Thus, the laser modification of NiMoO₄ leads to a decrease in the specific capacitance caused by the destruction of the crystallite surface and a decrease in the intercalation potential of the electrode.

To study the electrochemical parameters of electric energy devices, hybrid supercapacitor was formed with a cathode based on laser-irradiated NiMoO₄ and an anode made of carbon material placed in a 6 M KOH electrolyte. The presence of redox peaks on the CV of the hybrid electrochemical system (Fig. 6a) indicates the accumulation of charge due to Faraday reactions, which is typical for nickel molybdates, while flat areas on the CV correspond to the charge/discharge of the double electric layer of carbon material. As the scan rate increases, the shape of the CV becomes more rounded, which indicates an increase in resistance and a slowdown in the response time of electrochemical reactions.

The specific capacitance was determined from galvanostatic charge/discharge curves (Fig. 6b) at discharge currents of 0.2, 0.5, and 1 A/g by the formula: $C=It/m\Delta U$, where I is the discharge current, t is the discharge time, ΔU is the voltage range, and m is the sum of the masses of carbon material and NiMoO₄. The values of the specific capacitances of the hybrid electrochemical system are presented in Table I. The specific energy and power are calculated by: $E=1/7.2CAU^2$ and $P=E/t$, and the corresponding numerical values are presented in Table I.

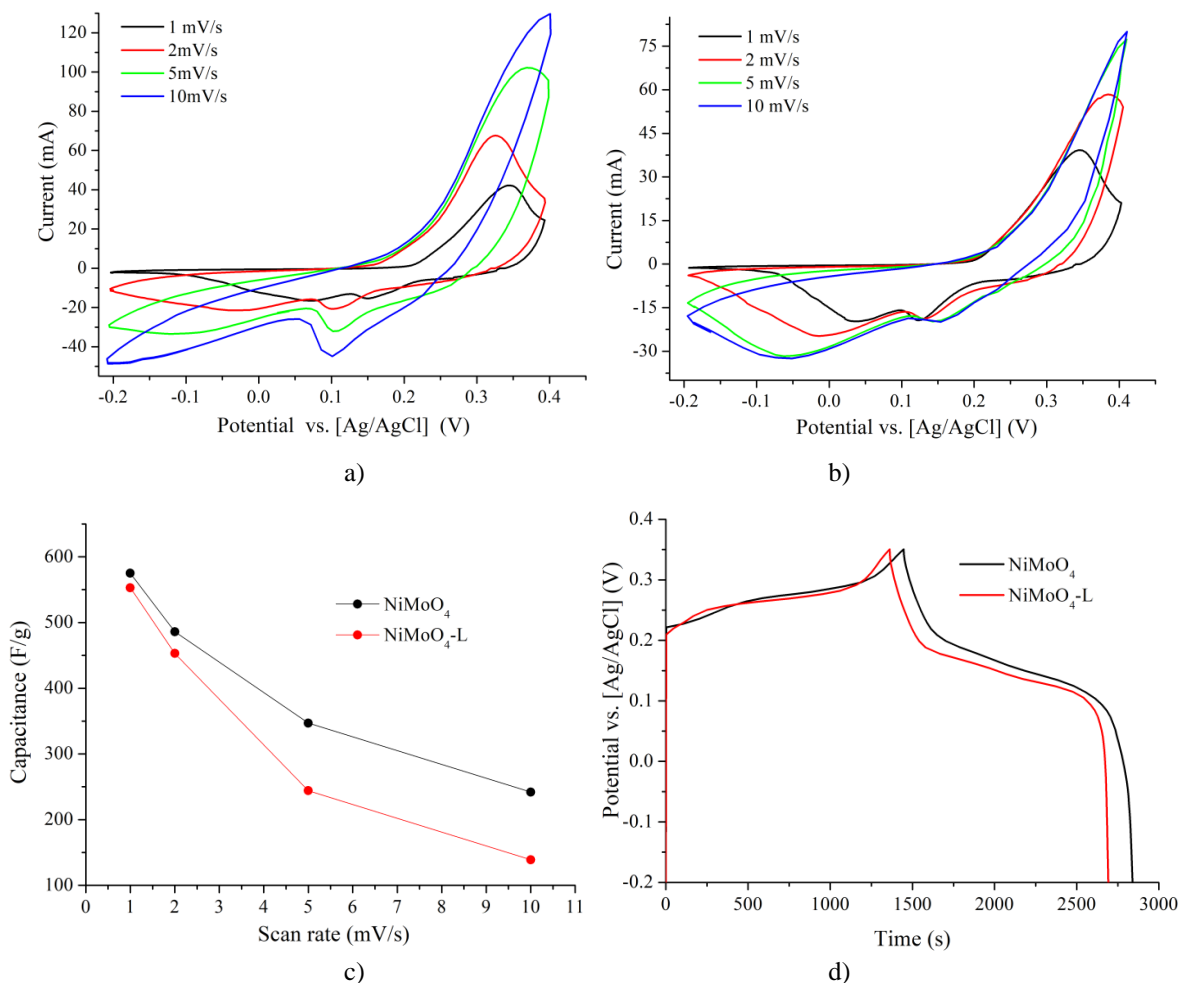


Fig. 5. Cyclic voltammograms of the initial (a) and laser-irradiated NiMoO₄ (b). Dependence of specific capacitances of NiMoO₄ and NiMoO₄-L on scan rate (c). Galvanostatic charge/discharge curves of the initial and laser-irradiated NiMoO₄ at a current of 0.2 A/g (d).

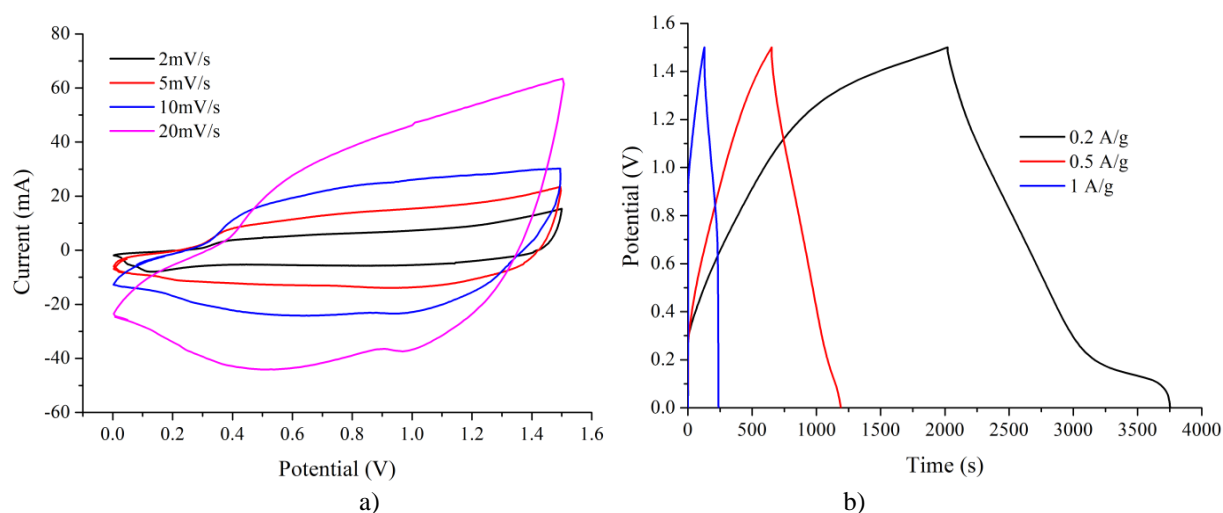


Fig. 6. Cyclic voltammograms (a) and galvanostatic charge/discharge curves (b) of a hybrid electrochemical system based on laser-irradiated NiMoO₄.

The increase in specific capacitance for HSC based on laser-modified material can be explained by the fact that at the initial stages of scanning, the active material is not completely involved in the intercalation of electrolyte ions. During repeated cycling of the hybrid electrochemical system based on NiMoO₄-L, more nickel

is converted to nickel oxyhydroxide, increasing the surface area involved in the redox reaction. This leads to an increase in the discharge time and, accordingly, an increase in the specific capacitance of the material and 95% Coulomb efficiency (Fig. 7).

Table I.
Electrochemical parameters of a hybrid electrochemical system based on laser-irradiated NiMoO₄

Parameter	NiMoO ₄ -L		
Discharge current (A/g)	0,2	0,5	1
Specific capacitance (F/g)	233	185	78
Specific energy (Wh/kg)	73	58	24
Specific power (W/kg)	151	385	792

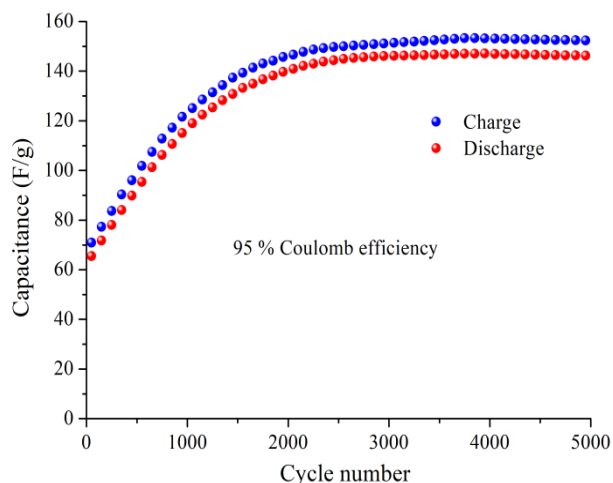


Fig. 7. Specific charge/discharge capacitance and Coulomb efficiency of a hybrid electrochemical system based on laser-irradiated NiMoO₄.

Conclusions

Laser modification of nanocrystalline NiMoO₄ by Nd-YAG laser radiation with a pulse energy of 70 mJ/cm² for 5 min stabilizes the defective nickel molybdate subsystem and leads to the appearance of new structural defects in the material that affect the change in electrical conductivity. It was found that the dc electrical conductivity of laser-irradiated NiMoO₄ decreases to $3.7 \cdot 10^{-5}$ S/m compared to the initial material ($4 \cdot 10^{-5}$ S/m). The study of the temperature dependence of the dc electrical conductivity of the modified material showed that in the range of 100–150°C, defects are activated, which leads to an increase in the activation energy. The mechanism of charge transfer in nickel molybdate after laser irradiation is governed by hopping of charge carriers between localized states or structural defects by stimulating their tunneling through a potential barrier. In addition, the electrode material based on laser-irradiated NiMoO₄ has a high specific capacitance and high Coulomb efficiency (up to 95%) for numerous charge/discharge cycles in a hybrid electrochemical system with a carbon-based electrode, which makes it promising for use in modern electrochemistry.

Popovych O.M. - PhD;

Budzulyak I.M. - Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences;

Khemii M.M. – PhD student;

Ilnytskiy R.V. – Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences;

Yablon L.S. – Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences;

Popovych D.I. – Senior Researcher, Doctor of Physical and Mathematical Sciences;

Panko I.I. - Doctoral student.

- [1] J. Liu, J. Wang, C. Xu, H. Jiang, C. Li, L. Zhang, J. Lin, Z. X. Shen, *Advanced energy storage devices: basic principles, analytical methods, and rational materials design*, *Advanced science*, 5(1), 1700322 (2018); <https://doi.org/10.1002/advs.201700322>.
- [2] P. Simon, Y. Gogotsi, *Perspectives for electrochemical capacitors and related devices*, *Nature materials*, 19(11), 1151 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0747-z>.
- [3] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, J. Thirumalai, *A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications*, *Renewable and sustainable energy reviews*, 101, 123 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>.
- [4] B. Rachiy, Yu. Starchuk, P. Kolkovskyy, I. Budzulyak, L. Yablon, V. Kotsyubynsky, O. Morushko, O. Khemiy, *Accumulation of Charge Mechanisms in Electrochemical Systems Based on Carbon and Nickel Tungstate*, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 56(6), 697 (2020); <https://doi.org/10.3103/S1068375520060149>.
- [5] H. Liu, X. Liu, S. Wang, H. K. Liu, L. Li, *Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review*, *Energy Storage Materials*, 28, 122 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.03.003>.
- [6] Y. Zhang, L. Tao, C. Xie, D. Wang, Y. Zou, R. Chen, Y. Wang, C. Jia, S. Wang, *Defect Engineering on Electrode Materials for Rechargeable Batteries*, *Advanced Materials*, 32(7), 1905923 (2020); <https://doi.org/10.1002/adma.201905923>.
- [7] L.S. Yablon, I.M. Budzulyak, M.V. Karpets, V.V. Strelchuk, S.I. Budzulyak, I.P. Yaremiy, O.M. Hemiy, O.V. Morushko, *The structure and physical properties of composites formed from molybdenum sulfide*, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 8(2), 02029 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02029](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02029).
- [8] H. Hu, Q. Li, L. Li, X. Teng, Z. Feng, Y. Zhang, M. Wu, J. Qiu, *Laser irradiation of electrode materials for energy storage and conversion*, *Matter*, 3(1), 95 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.05.001>.
- [9] O. Khemii, I. Budzulyak, L. Yablon, D. Popovych, O. Morushko, R. Lisovskiy, *Structure and physical properties of modified β -Ni(OH)₂/C composites*, *Materials Today: Proceedings*, 35, 595(2021); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.207>.

- [10] R. Xu, J. Lin, J. Wu, M. Huang, L. Fan, Z. Xu, Z. Song, *A high-performance pseudocapacitive electrode material for supercapacitors based on the unique NiMoO₄/NiO nanoflowers*, Applied Surface Science, 463, 721 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.172>.
- [11] O. Popovych, I. Budzulyak, V. Yukhymchuk, S. Budzulyak, D. Popovych, *Raman spectroscopy of nickel molybdate and its modifications*, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 29(12), 1009 (2021); <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1925253>.
- [12] W. Xiao, J. S. Chen, C. M. Li, R. Xu, X. W. Lou, *Synthesis, Characterization, and Lithium Storage Capability of AMoO₄ (A = Ni, Co) Nanorods*, Chemistry of Materials, 22, 746 (2010); <https://doi.org/10.1021/cm9012014>.
- [13] D. Ghosh, S. Giri, C. K. Das, *Synthesis, Characterization and Electrochemical Performance of Graphene Decorated with 1D NiMoO₄·nH₂O Nanorods*, Nanoscale, 5, 10428 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3NR02444J>.
- [14] A.K. Jonscher, *The 'universal' dielectric response*, Nature, 267, 673 (1977); <https://doi.org/10.1038/267673a0>.
- [15] .F. Mott, *Conduction in non-crystalline materials*, Philos. Mag., 19(160), 835 (1969); <https://doi.org/10.1080/14786436908216338>.
- [16] A. Shameem, P. Devendran, V. Siva, R. Packiaraj, N. Nallamuthu, S. Asath Bahadur, *Electrochemical performance and optimization of α-NiMoO₄ by different facile synthetic approach for supercapacitor application*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30, 3305 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-00603-3>.
- [17] S. Motupally, C.C. Streinz, J.W. Weidner, *Proton diffusion in nickel hydroxide films: measurement of the diffusion coefficient as a function of state of charge*, Journal of the Electrochemical Society, 142, 1401 (1995); <https://doi.org/10.1149/1.2048589>.

О.М. Попович¹, І.М. Будзуляк¹, М.М. Хемій¹, Р.В. Ільницький¹, Л.С. Яблонь¹,
Д.І. Попович², І.І. Панько¹

Лазерно-модифікований нанокристалічний NiMoO₄ як електродний матеріал в гібридних суперконденсаторах

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна,
khemiiolha@gmail.com

²Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України, Львів, Україна

Нанокристалічний NiMoO₄, отриманий в результаті гідротермального синтезу піддавали впливу лазерного випромінювання з енергією в імпульсі 70 мДж/см² протягом 5 хвилин. Фазовий склад і розміри кристалітів триклінної структури NiMoO₄ визначили методом X-променевого аналізу. Середній розмір кристалітів становив 18 нм для лазерно-опроміненого молібдату нікелю. Для аналізу температурної залежності електропровідності лазерно-опроміненого молібдату нікелю використовували імпедансний аналіз. Частотний показник степеня, визначений за допомогою методу нелінійної апроксимації, становив 0,5-0,67, що відповідає стрибковому механізму носіїв заряду. Електрохімічну поведінку NiMoO₄ досліджували з використанням циклічної вольтамперометрії та гальваностатичного зарядного/розрядного тестування. Лазерно-опромінений NiMoO₄ досягає питомої ємності 553 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с. Гібридна електрохімічна система, сформована на онові електродів з модифікованого NiMoO₄ та вуглецевого матеріалу демонструє високу кулонівську ефективність (95%) для значної кількості циклів заряду/розряду.

Ключові слова: гібридний суперконденсатор, лазерне опромінення, молібдат нікелю, електропровідність, питома ємність.

O. Paiuk¹, A. Meshalkin², A. Stronski¹, E. Achimova², C. Losmanschii², V. Botnari²,
A. Korchovi¹, M. Popovych¹

Direct magnetic and surface relief patterning using carbazole-based azopolymer

¹V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics, NAS in Ukraine, Kyiv, Ukraine, paiuk@ua.fm

²Institute of Applied Physics, Chisinau, Moldova

The results on using of carbazole-based azopolymer layers (Polyepoxypropylcarbazole: Methyl Red with magnetic particles of Fe₂SO₄) for the recording of 1-D and 2-D surface relief gratings are presented in this report. Morphology study using AFM and MFM of obtained structures has shown their good quality. Surface relief gratings with profile height up to 1.2 μm were obtained during the holographic recording using blue laser. Along with surface relief grating it was shown the direct formation of magnetic relief. Possibility of simultaneous direct fabrication of surface and magnetic relief by optical holographic recording using azopolymer thin films as recording media was shown.

Keywords: azopolymer, polyepoxypropylcarbazole, methyl red, thin films, recording media, holographic gratings, direct recording, surface and magnetic relief.

Received 16 November 2023; Accepted 22 March 2023.

Introduction

Recently, research and the development for new recording media on the base of non-crystalline photosensitive materials have been actively carried out [1-3]. Of particular interest are carbazole-containing copolymers, which could be used for photoinduced formation of surface reliefs [4-6]. Versatile optical elements (refractive elements [7], optical storage elements [8-10]) can be fabricated using such media. Carbazole-containing polymers can be used for both optical and electron-beam recording, which may be of interest for the implementation of combined recording [11]. To increase the light sensitivity of recording materials, their optical sensitization is of great importance [12-14]. Various dyes and additives can be used as spectral sensitizers.

Photostimulated changes in optical and physical properties are the basis for recording and optical information storage [1,3,8]. Substantial materials motions (induced by photoisomerization reactions of azobenzene molecules) can be obtained under light exposure of azopolymers. Carbazole-based azopolymers under the

influence of laser irradiation exhibit changes in thickness, transmission, provide ability to form surface reliefs, high resolution and possibility of optical elements fabrication such as photonic crystals, broad-band antireflection coatings, diffraction gratings, nanostructured polarizers, microlens arrays, holograms, plates, etc. [3]. Carbazole-containing azopolymers are good light-sensitive materials due to high refractive index modulation, high resolution, low absorption for visible and infrared light, high signal-to-noise ratio and good stability of parameters in the environment. However, this recording material is primarily sensitive to the ultraviolet region of the spectrum. Therefore, the problem of expanding the spectral photosensitivity into the visible region of the spectrum to adjust it to the wavelength of recording is topical. To expand the spectral sensitivity, it is necessary to use the optical sensitization of the polymeric recording layer by introducing a dye that has absorption in the desired region of the spectrum.

Exposure by interference intensity pattern is usually used to fabricate diffraction gratings [15-17]. Selective etching usually is used for the surface relief formation

[1,3,15]. Direct fabrication (without a step of selective etching) of gratings by interference pattern exposure was shown in [18-20].

The results on using of carbazole-based azopolymer layers for the direct recording of surface relief gratings are presented in this report.

I. Experiment

Polyepoxypropylcarbazole:Methyl Red (PEPC:MR) with magnetic particles of Fe_2SO_4 was synthesized. As a photosensitizer, the azopolymer contained azodye Methyl Red.

PEPC thin films were fabricated using spin coating. Experiments were carried out at room temperature. Two-beam spectrophotometer SPECORD M40 in the range of wavelengths of 450–900 nm was used for the recording of PEPC:MR films transmission spectra which showed good transparency in the VIS region (Fig.1, curve 1).

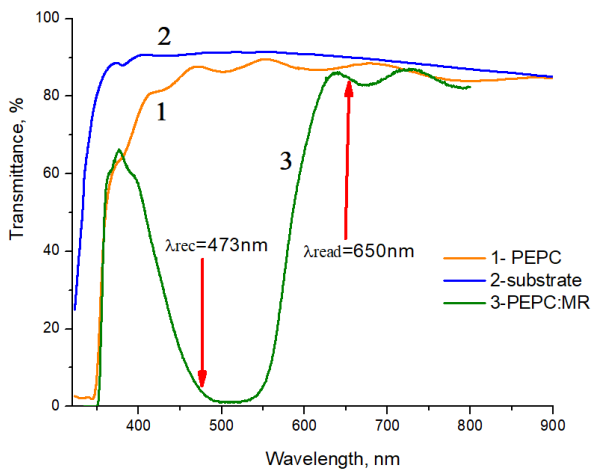


Fig.1. Transmission spectra of PEPC:MR films. 1- PEPC, 2 – substrate transmission, 3 – transmission of PEPC:MR.

By arrows are indicated the wavelength positions used for the gratings recording and diffraction efficiencies measurement. Addition of methyl red provided necessary increase of absorption (curve 3 Fig.1) and sensitivity on the recording wavelength (473 nm), with high transmittance on the reading wavelength (650 nm).

Films thickness was measured using atomic-force microscopy and interference microscope MII-4. Optic Meter program was used for processing of the obtained photographed interference patterns. Thicknesses of films were within 1-3 μm . Atomic Force Microscope (AFM) was used for study of surface relief and morphology of the recorded gratings. Magnetic Force Microscope (MFM) was used for study of magnetic relief of obtained structures.

Holographic gratings (1-D and 2-D) were recorded by standard two laser beams setup with the use of (Fig. 2) linearly p-polarized beams of DPSS laser ($I=1700$ mW/cm^2 and $\lambda=473$ nm). Intensity ratio of beams consisted 1:1, spatial frequency - 170 lines/mm (period ~ 6.0 μm). Dependence on recording light polarization of the grating relief formation processes was shown in previous works [2, 6]. In present work p-p- configuration of

polarized light was used. Simultaneously with grating formation in-situ diffraction efficiency η measurements were carried out in order to obtain η dependence on time of recording.

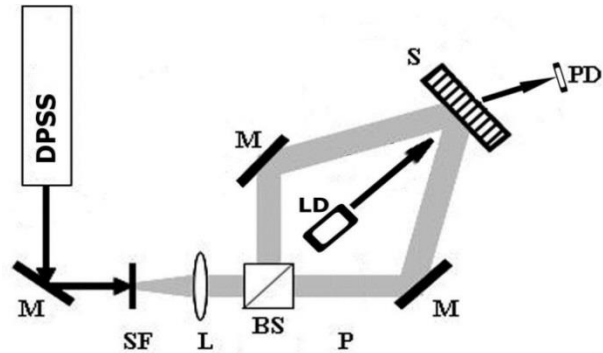
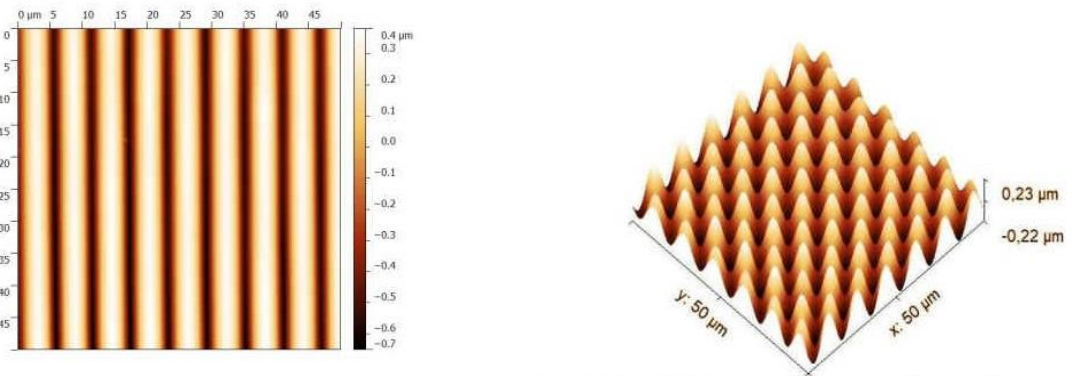


Fig.2. Experimental setup for gratings recording: LD, DPSS and PD are light emitting diode, laser, and registering unit, respectively, BS- beamsplitter, M – flat mirrors, SF and L - collimator, S – sample (registering media).

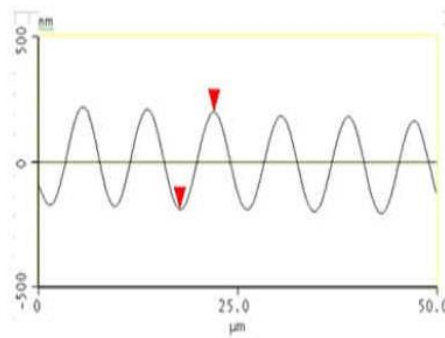
Dependence of the grating formation on exposure time was measured by detecting the intensity of first-order diffraction beam (in transmission) using normally incident light of laser diode (650 nm). Intensities ratio of the first order diffracted beam and the transmitted out of the grating beam was taken as diffraction efficiency value η .

II. Results and Discussion

AFM image of the directly recorded holographic diffraction grating (without selective etching) with the use of PEPC:MR films is shown in Fig.3. Relief heights of the recorded gratings were within 0.3-1.2 μm , that gives relief modulation depth $h/d \sim 0.05 - 0.2$ (h – relief height, d – grating period – 6 μm). Images of gratings in Fig.3-5 show that holographic surface relief gratings with relatively large thickness modulation could be obtained by direct one-step holographic recording without any subsequent processing steps using PEPC layers as recording media. It is also necessary to note that p-p polarization configuration allows to achieve surface relief grating with the largest amplitude up to 50% of original film thickness. In photosensitive azopolymer materials vectorial mass transport during formation of photoinduced surface pattern is known to depend on the excitation wavelength, distribution of intensities and light polarization [1, 6]. Very interesting results were obtained in MFM microscopy studies of the obtained gratings. Amorphous chalcogenides and various photosensitive polymers being non-crystalline materials can be easily doped [16, 19, 21, 22]. Introduced admixtures change physical and chemical (magnetic, optical luminescent, etc.) properties of substances [21]. Such changes enabled to provide direct simultaneous recording of surface and magnetic relief with the use of such substances [23]. Fig. 4 – 5 show that similar result can be obtained with the use of PEPC:MR films with Fe_2SO_4 particles. MFM and AFM images (Fig.4 and 5) show correlation between grating surface relief and distribution and value of magnetic field.



a – 2-D AFM figure of the recorded grating ($d \sim 6.0 \mu\text{m}$) b – 3-D AFM image of the recorded grating



c – grating profile

Fig.3. AMF image of fabricated grating ($d \sim 6 \mu\text{m}$) obtained with the use of PEPC:MR films: a – 2-D image, b– 3-D image, c – grating profile.

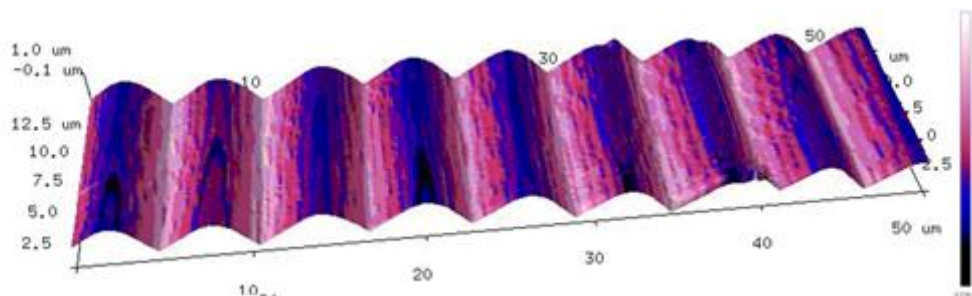


Fig. 4. AFM image of gratings surface relief and MFM image map (overlapped, colour image, right scale bar) of grating fabricated using PEPC:MR films with Fe_2SO_4 particles [24].

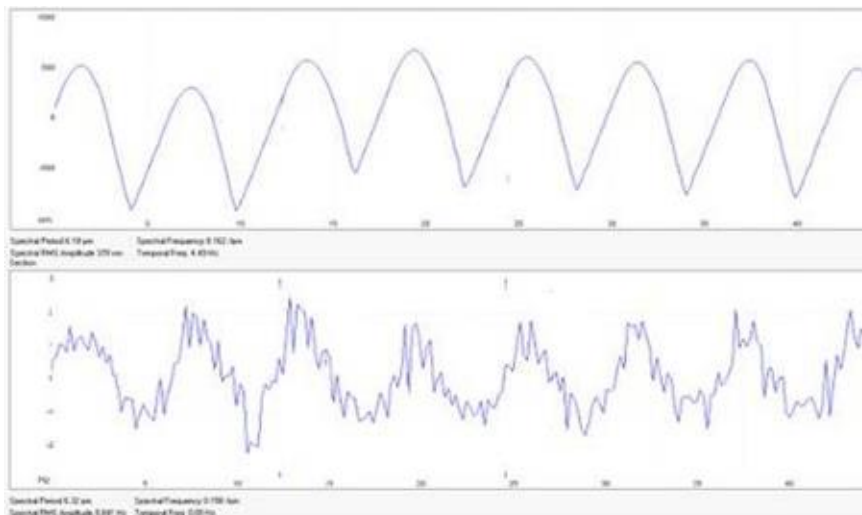


Fig.5. AFM and MFM profiles of grating (shown in Fig.4) directly recorded with the use of PEPC:MR films with Fe_2SO_4 particles.

Nanoparticles redistribution in photopolymer nanoparticle-dispersed matrix as a result of light exposure observed in [25, 26] may also be mechanism of the magnetic relief formation in layers of PEPC:MR with Fe₂SO₄ particles. Direct magnetic relief recording simultaneously with the recording of surface relief by interference pattern using PEPC:MR with Fe₂SO₄ particles as recording media provide possibility for magnetic memory applications and fabrication of optical elements with combination of unique properties.

Conclusions

Holographic grating recording by a direct, one-step process (recording wavelength 473 nm) using polyepoxypropylcarbazole (PEPC): methyl red layers with magnetic particles Fe₂SO₄ was shown in this work. Diffraction efficiency values in transmission of the fabricated gratings were ~ 34%. Simultaneous surface and magnetic relief recording using as recording media polyepoxypropylcarbazole (PEPC) layers: methyl red with Fe₂SO₄ magnetic particles was shown. Obtained results have shown that PEPC films can be used for the

fabrication of high quality optical elements with unique properties using changes of films properties after doping and laser irradiation (changes in absorption, transmission, reflection, in thickness, in magnetic and other physical properties) and for information recording.

Acknowledgements:

Authors appreciate partial financial support from ANCD projects 20.80009.5007.03 & 21.80013.5007.1M and bilateral Moldova-Ukraine project 17.80013.5007.03/UA.

Paiuk Oleksandr – Candidate of Physical and Mathematical Sciences;
Meshalkin Alexei – Senior Scientific Researcher;
Stronski Alexander – Senior Scientific Researcher, Doctor of Physical and Mathematical Sciences;
Achimova Elena – Associate Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences;
Losmanschii Constantin – PhD student;
Botnari Vladislav – Engineer;
Korchovyi Andriy – Candidate of Physical and Mathematical Sciences;
Popovych Mykhailo – PhD student.

- [1] V.M. Kryshenik, Y.M. Azhniuk, V.S. Kovtunenکو, *All-optical patterning in azobenzene polymers and amorphous chalcogenides*, Journal of Non-Crystalline Solids, 512, 112 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.019>.
- [2] V.V. Podlipnov, N.A. Ivliev, S.N. Khonina, D.V. Nesterenko, A.Yu. Meshalkin, E.A. Achimova, *Formation of microstructures on the surface of a carbazole-containing azopolymer by the action of laser beams*, J. Phys.: Conf. Ser., 1368, 022069 (2019); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1368/2/022069>
- [3] A. Priimagi, A. Shevchenko, *Azopolymer-based micro- and nanopatterning for photonic applications*, J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 52, 163 (2014); <https://doi.org/10.1002/polb.23390>.
- [4] J.V. Grazulevicius, P. Stroehriegl, J. Pielichowski, K. Pielichowski, *Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications*, Progress in Polymer Science, 28 (9), 1297 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(03\)00036-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00036-4).
- [5] S.G. Sorkhabi, R. Barille, S. Ahmadi-Kandjani, S. Zielinska, E. Ortyl, *A new method for patterning azopolymer thin film surfaces*, Opt. Mater., 66, 573 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.004>.
- [6] A. Andries, V. Abaskin, E. Achimova, A. Meshalkin, A. Prisacar, S. Sergheev, S. Robu, L. Vlad, *Application of carbazole-containing polymer materials as recording media*, Phys. Status Solidi A, 208, 1837 (2011); <https://doi.org/10.1002/pssa.201084040>.
- [7] F.T. O'Neill, A.J. Carr, S.M. Daniels, M.R. Gleeson, J.V. Kelly, J.R. Lawrence, J.T. Sheridan, *Refractive elements produced in photopolymer layers*, Journal of Materials Science, 40(15), 4129 (2005); <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2567-6>.
- [8] T. Tanaka, *Recording and reading temperature tolerance in holographic data storage, in relation to the anisotropic thermal expansion of a photopolymer medium*, Optics Express, 17(16), 14132 (2009); <https://doi.org/10.1364/OE.17.014132>.
- [9] A. Khan, G.D. Stucky, C.J. Hawker, *High-Performance, Non-diffusive Crosslinked Polymers for Holographic Data Storage*, Advanced Materials, 20(20), 3937 (2008); <https://doi.org/10.1002/adma.200800776>.
- [10] J.T. Sheridan, M.R. Gleeson, C.E. Close, J.V. Kelly, *Optical response of photopolymer materials for holographic data storage applications*, J. Nanosci. Nanotechnol., 7(1), 232 (2007); <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.18018>.
- [11] A. Gerbreders, O. Shimane, V. Kolobjonoks, J. Teteris, *UV optical record and electron beam lithography in polymer films*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 38, 012027 (2012); <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/38/1/012027>.
- [12] J. Guo, S. Liu, M.R. Gleeson, J.T. Sheridan, *Study of photosensitizer diffusion in a photopolymer material for holographic applications*, Optical Engineering, 50(1), 015801 (2011); <https://doi.org/10.1117/1.3526686>.
- [13] K. Curtis, L. Dhar, L. Murphy, A.J. Hill, *Future Developments in Holographic Data Storage: From Theory to Practical Systems*, (Wiley, 2010).

- [14] V.V. Bivol, S.V. Robu, A.M. Prisacari, A.Yu. Meshalkin, L.A. Vlad, M.I. Karaman, *Study of sensitometric and holographic properties of photoresist media based on carbazole-containing polymers sensitized with triiodomethane and pyranphotochromic materials*, High Energy Chemistry, 40(3), 178 (2006); <https://doi.org/10.1134/S001814390603009X>.
- [15] A.V. Stronski and M. Vlček, *Imaging properties of $As_{40}S_{40}Se_{20}$ layers*, Optoelectronics Review, 8(3), 263(2000).
- [16] A. Stronski, L. Revutska, A. Meshalkin, O. Paiuk, E. Achimova, A. Korchovy, K. Shportko, O. Gudymenko, A. Prisacar, A. Gubanova, G. Triduh, *Structural properties of Ag–As–S chalcogenide glasses in phase separation region and their application in holographic grating recording*, Optical Materials, 94, 393 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.06.016>.
- [17] A. Andriesh, S. Sergheev, G. Triduh, A. Meshalkin, *Diffraction optical structures on the basis of chalcogenide glasses and polymers*, J. Optoelectron. Adv. M. 9(10), 3007 (2007).
- [18] M. Vlcek, S. Schroeter, S. Brueckner, S. Fehling, A. Fiserova, *Direct fabrication of surface relief gratings in chalcogenide glasses by excimer laser interference lithography*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 20(1), 290 (2009); <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9584-6>.
- [19] A. Stronski, E. Achimova, O. Paiuk, A. Meshalkin, V. Abashkin, O. Lytvyn, S. Sergeev, A. Prisacar, P. Oleksenko, G. Triduh, *Optical and Electron-Beam Recording of Surface Relief's Using $Ge_5As_{37}S_{58}$ -Se Nanomultilayers as Registering Media*, Journal of Nano Research, 39, 96 (2016); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.39.96>.
- [20] A. Rahmouni, Y. Bougdid, S. Moujdi, D. V. Nesterenko, and Z. Sekkat, *Photoassisted holography in azodye doped polymer films*, The Journal of Physical Chemistry B, 120(43), 11317 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08855>.
- [21] A. Stronski, O. Paiuk, A. Gudymenko, V. Klad'ko, P. Oleksenko, N. Vuichyk, M. Vlček, I. Lishchynskyy, E. Lahderanta, A. Lashkul, A. Gubanova, Ts. Krys'kov, *Effect of doping by transitional elements on properties of chalcogenide glasses*, Ceramics International, 41, 7543 (2015); <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.077>.
- [22] J. Guo, M.R. Gleeson, J.T. Sheridan, *A Review of the Optimisation of Photopolymer Materials for Holographic Data Storage*, Physics Research International, 2012, 803439 (2012); <https://doi.org/10.1155/2012/803439>.
- [23] A. Stronski, E. Achimova, O. Paiuk, A. Meshalkin, A. Prisacar, G. Triduh, P. Oleksenko, P. Lytvyn, *Direct Magnetic Relief Recording Using $As_{40}S_{60}$: Mn–Se Nanocomposite Multilayer Structures*, Nanoscale Research Letters, 12, 286 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2060-6>.
- [24] O. Paiuk, A. Meshalkin, A. Stronski, E. Achimova, K. Losmanshii, A. Korchovy, Z. Denisova, V. Goroneskul, P. Oleksenko, *Direct Surface Patterning Using Carbazole-Based Azopolymer*, 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME 2021, IFMBE Proceedings, (Springer, Cham, 2022); https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_16.
- [25] Yasuo Tomita, Naoaki Suzuki, and Katsumi Chikama, *Holographic manipulation of nanoparticle distribution morphology in nanoparticle-dispersed photopolymers*, Opt. Lett., 30(8), 839 (2005); <https://doi.org/10.1364/OL.30.000839>.
- [26] Yasuo Tomita, Eiji Hata, Keisuke Momose, Shingo Takayama, Xiangming Liu, Katsumi Chikama, Jürgen Klepp, Christian Pruner & Martin Fally, *Photopolymerizable nanocomposite photonic materials and their holographic applications in light and neutron optics*, J.Mod.Opt., 63(53), 511 (2016); <https://doi.org/10.1080/09500340.2016.1143534>.

О. Паюк¹, А. Мешалкін², О. Стронський¹, Є. Акімова², К. Лошманський²,
В. Ботнарі¹, А. Корчовий¹, М. Попович¹

Пряме формування магнітного та поверхневого рельєфу на основі карбазолвмісногоазополімеру

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, НАН України, Київ, Україна, paiuk@ua.fm

²Інститут прикладної фізики, Кишинів, Молдова

У роботі представлено результати дослідження шарів карбазолвмісногоазополімерів (поліепоксипропілкарбазол: метиловий червоний з магнітною домішкою Fe_2SO_4) для створення 1-D та 2-D поверхнево рельєфних решіток. Проілюстровано гарну якість отриманих структур на основі результатів досліджень морфології поверхні з використанням АСМ та МСМ. За допомогою синього лазера в процесі голографічного запису отримано поверхнево рельєфні решітки з висотою профілю рельєфу до 1,2 μm . Разом з утворенням поверхнево рельєфної ґратки показано пряме формування магнітного рельєфу решітки. Продемонстровано можливість одночасного прямого формування поверхневого та магнітного рельєфу при оптичному записі решіток на тонких плівках азополімеру.

Ключові слова: азополімер, поліепоксипропілкарбазол, метиловий червоний, тонкі плівки, голографічні решітки, прямий запис, поверхневий і магнітний рельєф.

R. M. Yerojwar^{1,2}, N. S. Kokode², C. M. Nandanwar², D. K. Ingole¹

Synthesis and Photoluminescence characterization of Sr₃La(AlO)₃(BO₃)₄:Eu³⁺, Sm³⁺ Phosphor for n-UV w-LED

¹Department of physics, Mohasinbhai Zaweri Mahavidyalaya, Desaiganj(Wadsa), Gondwana University, Gadchiroli, Maharashtra, India

²Nevjabai Hitkarini Mahavidyalaya, Bramhapuri, Gondwana University, Gadchiroli, Maharashtra, India, yerojwar@gmail.com

A red emitting Eu³⁺ doped Sr₃La(AlO)₃(BO₃)₄ and Sm³⁺ doped Sr₃La(AlO)₃(BO₃)₄ phosphors with high efficiency have been synthesized by combustion method and the photoluminescence properties of samples are investigated in detail. Morphology by scanning electron microscopy and chromaticity by CIE were studied. The results demonstrate the excitation ranges from 340 nm to 420 nm, especially, the strongest excitation (394 nm and 406 nm) locates in the UV region for Eu³⁺ and Sm³⁺ doping, suggesting that the phosphor can match well with LED chips. Under n-UV light excitation of 394 nm the Eu³⁺ doped Sr₃La(AlO)₃(BO₃)₄ and 406 nm Sm³⁺ doped Sr₃La(AlO)₃(BO₃)₄ phosphor can emit bright red light with main emission peaks located at 617 nm and 602 nm are observed. The PL properties indicate that the phosphor has excellent stability. These results imply the importance of Sr₃La(AlO)₃(BO₃)₄:Eu³⁺ and Sr₃La(AlO)₃(BO₃)₄:Sm³⁺ red phosphors in white LEDs under n-UV excitation.

Keywords: Rare earth doped, Combustion synthesis, w-LED, CIE-Coordination, Sr₃La(AlO)₃(BO₃)₄:Eu³⁺, Sr₃La(AlO)₃(BO₃)₄:Sm³⁺, red phosphor.

Received 17 November 2022; Accepted 13 March 2023.

Introduction

Due to advantages of great brightness, low power consumption, and extended operating life, white light-emitting diodes (w-LEDs) have been regarded as significant solid-state light sources [1, 2]. Commercial w-LED currently employ a blue InGaN LED chip to excite a yellow emitting YAG:Ce phosphor, however this method renders colour poorly in the red region, resulting in a very low colour rendering index (CRI) [3]. Additionally, compared to green and blue phosphors, the luminous efficacy of red phosphor triggered by n-UV is significantly lower. As a result, the creation of novel, highly efficient red phosphors triggered by n-UV chips has received a lot of attention in the process of making w-LEDs [4]. Due to ⁵D₀→⁷F_J (J=0, 1, 2, 3, 4) transitions, the Eu³⁺ ion has been identified as one of the best red activators in the phosphors. Examples of this include Eu³⁺ doped Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂ [5], LaBMoO₆ [6], Sr₂LiScB₄O₁₀ [7], Bi₄O₃(BO₃)(PO₄) [8], LiYGeO₄ [9], Sr₅(PO₄)₃F [10],

ZnAl₁₂O₁₉ [11] and NaGdMgWO₆ [12]. They demonstrate effective red emission when excited by n-UV light.

The desire to use Sm³⁺ ions efficient emission in a variety of materials, particularly for phosphors in red and orange, but with the introduction of InGaN and GaN laser diodes in the excitation peak at 405 nm, where Sm³⁺ ions exhibits a quite substantial absorption, visible laser output has also grown. Numerous studies of Sm³⁺ ions in various materials, including phosphors [13, 14], single crystals [15,16], and glasses [17,18]. The Sm³⁺ in phosphors always exhibits a bright reddish emission, which can improve the color-rendering index (CRI) of phosphor-converted w-LEDs [19]. All lanthanide aluminates hosts are promising since they are used to produce white light by increasing the intensity of a red component [20-23].

A Tb³⁺ doped Sr₃La(AlO)₃(BO₃)₄ phosphor that emits a yellowish-green colour and has exceptional thermal stability and very high quantum efficiency, It has a great potential for combining red and blue Sr₃La(AlO)₃(BO₃)₄:Eu³⁺ to obtain an excellent for n-UV w-LED [24]. In this paper, Sr₃La(AlO)₃(BO₃)₄:Eu³⁺ and

$\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphors were prepared by traditional combustion method and their photoluminescence, morphological and CIE properties were studied. The best proportion of the two rare earth ions was investigated also.

I. Experimental

The combustion process was used to create the $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4$ phosphors doped with Eu^{3+} and Sm^{3+} ions. Every initial component used in the experiment is of analytical (AR) grade. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Extra pure 98%), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% AR), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98.5% AR/ACS), $\text{H}_3(\text{BO}_3)$ (Extra pure 98%), Eu_2O_3 (99.9% AR), Sm_2O_3 (99.9% AR) and NH_2CONH_2 (99.5% AR) were employed as starting materials and fuel, respectively. By combining the proper volume of diluted nitric acid, Eu_2O_3 and Sm_2O_3 are transformed into nitrate form. Every compound in the mixture was combined using the stoichiometric ratio. The mixed colourless solution was then heated at a higher temperature while being stirred (100°C), producing an extremely viscous wet gel. The gel that results is put into a furnace that is kept at 550°C and reheated at 600°C for 2 hr and cooled up to room temp., It takes the flame around 40 seconds to die out. The final product obtained is then crushed with a mortar pestle and the fine powder sample is used for further investigations. SEM Images of the prepared sample is taken and Shimadzu RF5301PC Spectrofluorophotometer was used to measure the PL. A spectral slit width of 1.5 nm was used to record the excitation and emission.

II. Results and Discussion

2.1. SEM studies

SEM investigation of the host $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4$ phosphor was performed to study the morphology and particle size, as shown in Fig.1. The phosphor is prepared using a combustion method approach and has a solid microcrystalline structure with certain uneven shapes and aggregation between crystalline grains. The average particle size of the $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4$ sample is determined to be between 2 and 15 micrometers. The majority of commercial phosphors now on the market have particle sizes in the range of a few micrometers [25,26].

2.2. Photoluminescence studies

2.2.1. Photoluminescence properties of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor

Figure 2 displays the excitation spectra of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor were studied in the wavelength range of 350 and 400 nm after the emission peak at 617 nm. The excitation peaks at 362, 380, and 394 nm, corresponding to Eu^{3+} ions transitions ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_9$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$, and ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ [27]. The maximum excitation peak in the $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor was determined to be 394 nm.

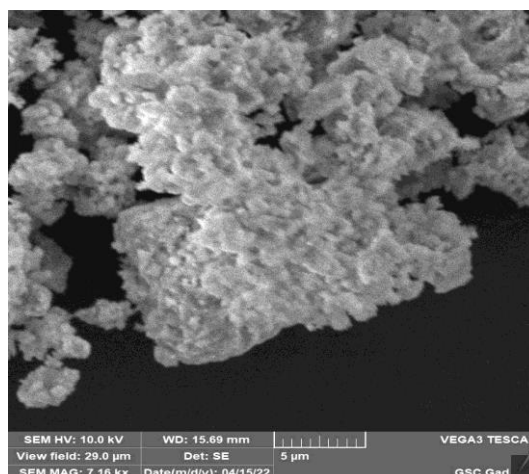


Fig. 1. SEM Photograph of host $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4$.

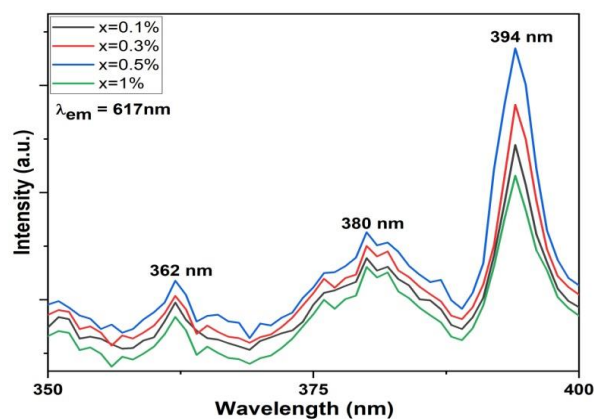


Fig. 2. The excitation spectrum of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ (monitored at 617 nm).

Figure 3 displays the emission spectra of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4$ phosphors doped Eu^{3+} ions at an excitation wavelength of 394 nm. Two well-resolved emission bands 590 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) and 617 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) might potentially be seen based on the luminescence spectra, in line with the well-documented Eu^{3+} ions doped phosphor literature of published data. It is widely accepted that the electron dipole and magnetic dipole transitions are responsible for the emission peaks at 617 nm and 590 nm, respectively [28].

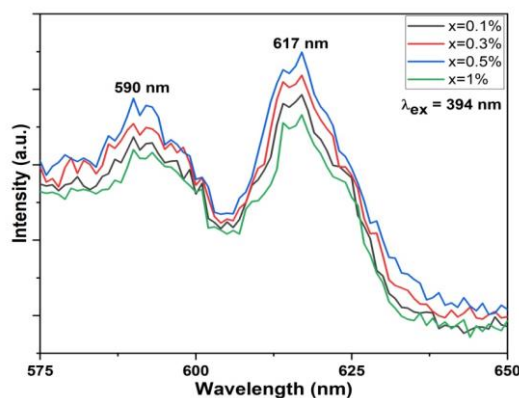


Fig. 3. The emission spectra of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors under 394 nm excitation.

2.2.2. Photoluminescence properties of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphor

The photoluminescence excitation spectra of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphor are shown in Fig. 4. These materials' PLE spectra were obtained at room temperature by measuring emission wavelength at 602 nm. These spectra exhibit four narrow and strong excitation peaks at 347, 364, 377 and 406 nm ascribed to transitions from ground state $^6\text{H}_{5/2}$ to excited states $^4\text{H}_{9/2}$, $^6\text{D}_{3/2}$, $^4\text{D}_{1/2}$ and $^4\text{F}_{7/2}$ arising from f-f transitions of Sm^{3+} ions [29-33]. The highest excitation peak formed at 406 nm as a result of the $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ transition.

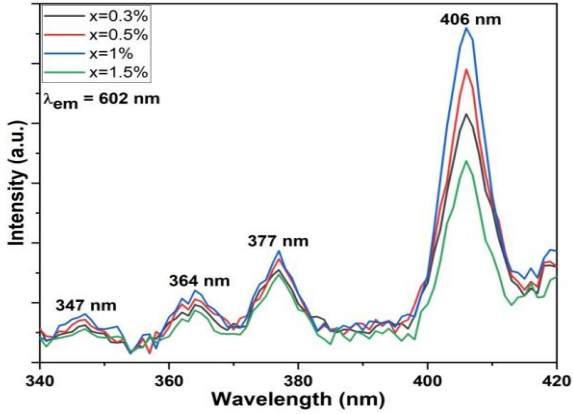


Fig. 4. The excitation spectrum of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$ (monitored at 602 nm).

The PL spectra of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphor stimulated at 406 nm n-UV light are shown in Fig. 5. There are two primary emission peaks in the 525-625 nm range, which are located at 566 and 602 nm, as a result of intra 4f-4f transitions from excited states ($^4\text{G}_{5/2}$) to ground states ($^6\text{H}_{5/2}$ and $^6\text{H}_{7/2}$) respectively. The magnetic dipole (MD) permitted transitions ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ and $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$) detected at 566 and 602 nm dominate the emission spectra and are responsible for the orange-red emission of activator ions, according to the selection rule (change in $j = 0, \pm 1$). [34-36].

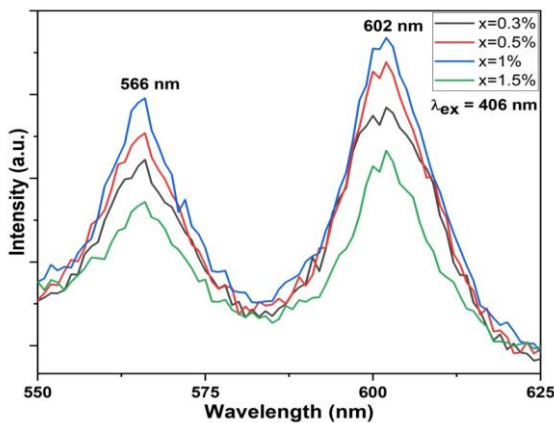


Fig. 5 The emission spectra of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphors under 406 nm excitation.

Concentration Quenching

It should be noted that the position of the emission peaks and the form of the emission spectra are similar in each doping concentration; nevertheless, the intensity

factor varied gradually with varying Eu^{3+} and Sm^{3+} ions concentrations in each phosphor. When compared to other concentrations of synthesized phosphors, $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4$ phosphor (Fig. 6 & 7) has a maximum emission intensity of 1.0 mole % for Eu^{3+} ions and 1.5 mole % for Sm^{3+} doping. The drop in emission intensities was correlated with a rise in Eu^{3+} and Sm^{3+} ions concentrations as a result of the concentration quenching process. As the overall average between the Eu^{3+} and Sm^{3+} ions reduces with increasing ion concentrations in $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphor respectively, a non-radiative energy transfer mechanism occurs via cross-relaxation, enhancing concentration quenching (Fig. 6 & 7) [37, 38, 39].

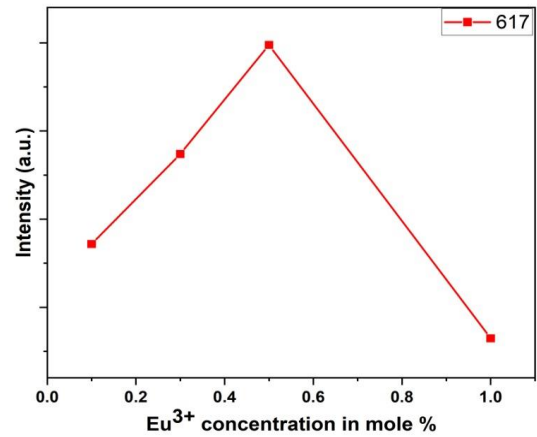


Fig. 6. Variation in the emission intensity 617 nm as function of the Eu^{3+} ion concentration in $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor.

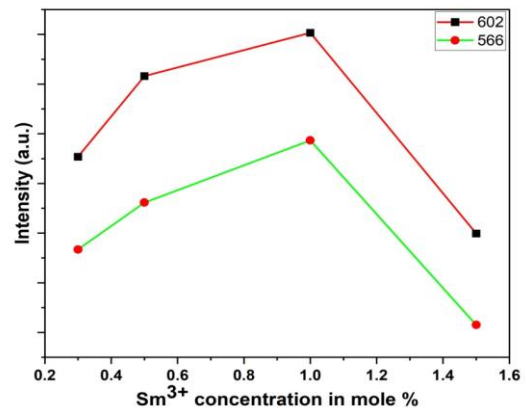


Fig. 7. Variation in the emission intensity 566 nm and 602 nm as function of the Sm^{3+} ion concentration in $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphor.

2.3. Chromaticity Analysis

Colour coordinates are the essential parameters for examining the phosphor's CIE chromaticity performance. The CIE chromaticity coordinates of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$ Phosphors excited at 394 nm and 406 nm respectively are presented in Fig.7. The corresponding x and y coordinates are (0.684, 0.314) for 617 nm and (0.635, 0.363) for 602 nm. To our observation for all the studied $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$

phosphors emission points are found to be located in the red region. Hence, the present red-emitting phosphors find remarkable applications in near ultraviolet excited for w-LEDs [40, 41].

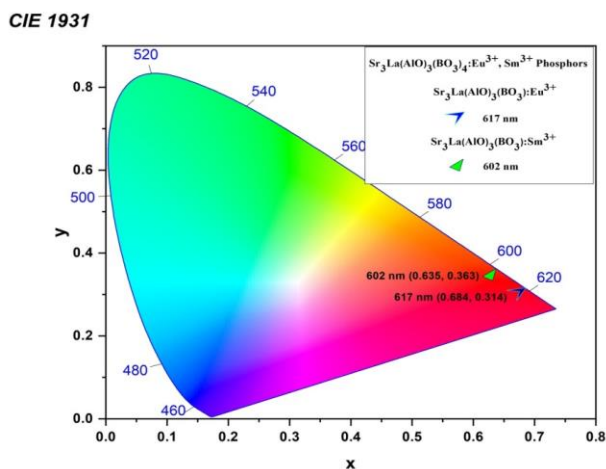


Fig.7. CIE chromaticity diagram of the $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphors.

Conclusion

A Series of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0.2, 0.5, 1, 1.5$ mole %) phosphor and $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{xSm}^{3+}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ mole %) phosphor powders were successfully synthesized by the combustion method. The morphological and photoluminescence properties were investigated. The SEM image identifies the irregular morphology of the $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4$ phosphor samples with micron ranged particles. The photoluminescence properties investigated under photo-excitation showed that the Eu^{3+} doped $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4$ phosphors exhibited a main red emission peak at 617 nm corresponding to ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition, also the Sm^{3+} doped

$\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4$ phosphors exhibited main red emission peak at 602 nm corresponding to ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ transition. The optimized concentration of Eu^{3+} and Sm^{3+} ions in the present host is 1% and 1.5% mole respectively. Beyond that concentration, the quenching effect dominates. The CIE of present phosphor doped with Eu^{3+} and Sm^{3+} ions was calculated to be (0.684, 0.314) and (0.635, 0.363) respectively. All results indicate that the as-prepared $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphor have excellent red luminescence properties and is suitable as red-emitting phosphor for w-LEDs application.

Acknowledgement

We are grateful to Dr. N. S. Kokode, Ex. Principal, Nevjabai Hitkarini College, Bramhapuri, for genuinely assisting me and providing inspirational support and IHLR & SS Nevjabai Hitkarini College, Bramhapuri, which was the most valuable contribution to the completion of the work.

The authors would like to thank the Department of Physics of N. H. College in Bramhapuri, (M.S.) India for their helpful advice, India for financial support by the Mahajyoti, Nagpur, fellowship (Outward No. MAHAJYOTI/Nag./Fellowship/2021- 22/1042(142) Dated 17/01/2022).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they do not have any known competing financial interests or personal ties that may seem to have influenced the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Yerojwar R. M. – M.Sc. SET, Assistant Professor;
Kokode N. S. – Ph.D, Professor;
Nandanwar C. M. – M.Sc. NET, Research Scholar;
Ingole D. K. – Ph.D, Assistant Professor.

- [1] C. C. Lin, R. S. Liu, *Advances in Phosphors for Light-emitting Diodes*, The Journal of Physical Chemistry Letters 2, 1268 (2011); <https://doi.org/10.1021/jz2002452>.
- [2] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, *Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties*, Material Science and Engineering: R: Reports, 71, 1 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.07.001>.
- [3] C. M. Nandanwar, N. S. Kokode, *Synthesis and Photoluminescence Properties of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Ln}$ ($\text{Ln}: \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ and Sm^{3+}) Phosphors for near UV-based solid state lighting*, Physics and Chemistry of solid state, 23 (3), 597 (2022); <https://doi.org/10.15330/pssc.23.3.597-603>.
- [4] S. Neeraj, N. Kijima, A. K. Cheetham, *Novel red phosphors for solid-state lighting: the system $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$)*, Chemical Physics Letters, 387, 2 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.12.130>.
- [5] H. Peng, Q. Gao, L. Meng, L. Zhang, Q. Pang, L. Liang, *Sol-gel method and optical properties of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors*, Journal of Rare Earths, 33, 927 (2015); [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60507-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60507-X).
- [6] Z. W. Zhang, D. Q. Ma, Y. Yue, M. Z. Ma, R. P. Liu, *Wide-band excited $\text{LaBMoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor for white-light-emitting diode*, Journal of Alloys and Compounds, 636, 113 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.134>.
- [7] Q. Chen, B. Miao, P. S. Kumar, S. Xu, *Enhanced luminescence properties and Judd-Ofelt analysis of novel red emitting $\text{Sr}_2\text{LiScB}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors for WLED applications*, Optical Materials, 116, 111093 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111093>.

- [8] B. Han, P. J. Li, J. T. Zhang, J. Zhang, Y. F. Xue, X. Y. Suo, Q. Z. Huang, Y. Q. Feng, H. Z. Shi, *First observation of the emission from 5D_J ($J=1, 2, 3$) energy levels of Eu^{3+} in $\text{Bi}_4\text{O}_3(\text{BO}_3)(\text{PO}_4):\text{Eu}^{3+}$ phosphor*, *Material Letters*, 158, 208 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.024>.
- [9] Tiansong Dai, Guifang Ju, Yang Lv, Yahong Jin, Haoyi Wu, Yihua Hu, *Luminescence properties of novel dual-emission (UV/red) long afterglow phosphor $\text{LiYGeO}_4:\text{Eu}^{3+}$* , *Journal of Luminescence*, 237, 118193 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118193>.
- [10] X. B. Qiao, H. J. Seo, *Luminescence and crystallographic sites for Eu^{3+} ions in $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ phosphor*, *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 270 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.164>.
- [11] R. M. Yerojwar, N. S. Kokode, C. M. Nandanwar, *Synthesis and Photoluminescence characterization of $\text{ZnAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Sm}^{3+}$ Phosphor for W-LED*, *International Journal of Scientific Research in Science and Technology (IJSRST)*, 9 (3), 811 (2022); [doi:https://doi.org/10.32628/IJSRST](https://doi.org/10.32628/IJSRST).
- [12] L. Zhang, Q. Liu, N. Ding, H. Yang, L. X. Wang, Q. T. Zhang, *Dual-channel enhanced luminescence of double perovskite $\text{NaGdMgWO}_6:\text{Eu}^{3+}$ phosphor based on alternative excitation and delayed quenching*, *Journal of Alloys and Compounds*, 642, 45 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.109>.
- [13] Z. H. Ju, R. P. Wei, J. X. Ma, C. R. Pang, W. S. Liu, *A novel orange emissive phosphor $\text{SrWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ for white light-emitting diodes*, *Journal of Alloys and Compounds*, 507, 133 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.138>.
- [14] R. M. Yerojwar, N.S. Kokode, C. M. Nandanwar, *Photoluminescence of – $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ phosphor*, *International Journal of Scientific Research in Science and Technology (IJSRST)*, 9 (2), 410 (2022); <https://doi.org/10.32628/IJSRST229346>.
- [15] P. Solarz, W. R. Romanowski, *Luminescence and energy transfer processes of Sm^{3+} in $\text{K}_5\text{Li}_2\text{LaF}_{10}:\text{Sm}^{3+}-\text{K}_5\text{Li}_2\text{SmF}_{10}$ single crystals*, *Physics Review B*, 72 075105-8 (2005); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.075105>.
- [16] A. Strzep, R. Lisiecki, P. Solarz, G. D. Dzik, W. R. Romanowski, M. Berkowski, *Optical spectra and excited state relaxation dynamics of Sm^{3+} in Gd_2SiO_5 single crystal*, *Applied Physics B*, 106, 85 (2012); <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4731-9>.
- [17] R. M. Yerojwar, N. S. Kokode, C. M. Nandanwar, *Luminescence Properties of Rare Earth Sm^{3+} Doped $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ Phosphor for white light emitting diode*, *International Journal of Scientific Research and Innovative Studies (IJSRIS)*, 1(1), 135 (2022); <https://ijsrisjournal.com/index.php/ojsfiles/article/view/35>.
- [18] C. K. Jayasankar, P Babu, *Optical properties of Sm^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses*, *Journal of Alloys and Compounds*, 307 82 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00888-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00888-4).
- [19] Y.Y. Chen, Q.F. Guo, L.B. Liao, M.Y. He, T.S. Zhou, L.F. Mei, M. Runowski, B. Ma, *Preparation, crystal structure and luminescence properties of a novel single phase red emitting phosphor $\text{CaSr}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}, \text{Li}^+$* , *Royal Society of Chemistry Advance*, 9 (9), 4834 (2019), <https://doi.org/10.1039/C9RA00264B>.
- [20] A. K. Vishwakarma, M. Jayasimhadri, *Pure orange color emitting Sm^{3+} doped BaNb_2O_6 phosphor for solid-state lighting applications*, *Journal of Luminescence*, 176, 112 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.03.025>.
- [21] R. Yu, Y. Guo, L. Wang, H. M. Noh, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, *Characterizations and optical properties of orange-red emitting Sm^{3+} -doped Y_6WO_{12} phosphors*, *Journal of Luminescence*, 155, 317 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.06.041>.
- [22] C. M. Nandanwar, N. S. Kokode, A. N. Yerpude, S. J. Dhoble, *Luminescence properties of $\text{LaPO}_4:\text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) orthophosphate phosphor for n-UV solid-state lighting prepared by wet chemical synthesis*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34, 707 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10119-0>.
- [23] C. M. Nandanwar, A. N. Yerpude, N. S. Kokode, S. J. Dhoble, *Wet chemical synthesis of $\text{BiPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for w-LED application*, *Luminescence*. 37(10), 1800 (2022); <https://doi.org/10.1002/bio.4340>.
- [24] C. Yue, X. He, Y. Pu, D. Zhu, *Synthesis and properties of a yellowish-green $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ phosphor with a high thermal stability*, *Journal of Luminescence*, 249, 119046 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119046>.
- [25] R. Yu, Y. Guo, L. Wang, H. M. Noh, B. K. Moon, B. C. Choi, et al. *Characterizations and optical properties of orange-red emitting Sm^{3+} -doped Y_6WO_{12} phosphors*. *J Lumin.* 155, 317 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.06.041>.
- [26] S. Kaur, A. S. Rao, M. Jayasimhadri, *Spectroscopic and Photoluminescence Characteristics of Sm^{3+} doped Calcium Aluminosilicate Phosphor for Applications in w-LEDs*, *Ceramics International*, 43, 7401 (2017); <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.129>.
- [27] R. M. Yerojwar, N. S. Kokode, C. M. Nandanwar, D. K. Ingole, R.S. Meshram, *Synthesis and Photoluminescence properties of a red emitting $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ phosphors for near UV based w-LEDs*, *Journal of characterization*, 3, 232 (2022); <https://doi.org/10.29228/JCHAR.65059>.
- [28] Z. Wang, S. Lou, P. Li, *Improvement of the red emitting phosphor by introducing A+ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) into $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$* , *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 813, (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.022>.
- [29] V. Singh, S. Kaur, M. Jayasimhadri, *Luminescence properties of orange emitting $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ phosphor for solid state lighting applications*, *Solid State Sciences*, 101 106049 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106049>.

- [30] H. N. Luitel, T. Watari, R. Chand, T. Torikai, M. Yada, *Photoluminescence properties of a novel orange red emitting $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Sm}^{3+}$ phosphor and PL enhancement by Bi^{3+} co-doping*, *Optical Materias*, 34, 1375 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.02.025>.
- [31] C. M. Nandanwar, N. S. Kokode, A. N. Yerpude, S. J. Dhoble, *Effect of dopant concentration on luminescence properties of a $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2: \text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) phosphor for solid-state lighting*, *Chemical Data Collections* 43, 100979 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100979>.
- [32] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. $\text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pm}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, and Tm^{3+}* , *The Journal of Chemical Physics*, 49, 4424 (1968); <https://doi.org/10.1063/1.1669893>.
- [33] E. Pavitra, G. S. R. Raju, Y. H. Ko, J. S. Yu, *A novel strategy for controllable emissions from Journal Pre-proof 11Eu^{3+} or Sm^{3+} ions co-doped $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ phosphors*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 11296 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2CP41722G>.
- [34] S. Devi, V. B. Taxak, S. Chahar, M. Dalal, J. Dalal, A. Hooda, A. Khatkar, R. K. Malik, S. P. Khatkar, *Crystal chemistry and optical analysis of a novel perovskite type $\text{SrLa}_2\text{Al}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ nanophosphor for white LEDs*, *Ceramics International*, 45, 15571 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.064>.
- [35] S. Chahar, V. B. Taxak, M. Dalal, S. Singh, S. P. Khatkar, *Structural and photoluminescence investigations of Sm^{3+} doped BaY_2ZnO_5 nanophosphors*, *Material Research Bulletin*, 77, 91 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.027>.
- [36] V. R. Bandi, B. K. Grandhe, M. Jayasimhadri, K. Jang, H. S. Lee, S. S. Yi, J. H. Jeong, *Photoluminescence and structural properties of $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_3:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ and Tm^{3+}) powder phosphors for tri-colors*, *Journal of Crystal Growth*, 326, 120 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.01.075>.
- [37] L. Wang, H. M. Noh, B. K. Moon, S. H. Park, K. H. Kim, J. Shi, and J. H. Jeong, *DualMode Luminescence with Broad Near UV and Blue Excitation Band from $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ Phosphor for White LEDs*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 15517 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02828>.
- [38] B. Bondzior, D. Stefańska, A. Kubiak, and P. J. Dereń, *Spectroscopic properties of $\text{K}_4\text{SrSi}_3\text{O}_9$ doped with Sm^{3+}* , *Journal of Luminescence*, 173, 38 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.12.031>.
- [39] T. Wang, W. Bian, D. Zhou, J. Qiu, X. Yu, and X. Xu, *Red long lasting phosphorescence in $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}:\text{Sm}^{3+}$ via persistent energy transfer from the host to Sm^{3+}* , *Material Research Bulletin*, 74, 151 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.10.028>.
- [40] C. M. Nandanwar, N. S. Kokode, R. M. Yerojwar, A. N. Yerpude, R. S. Meshram, *Wet chemical synthesis and photoluminescence study of Eu^{3+} activated orthophosphate based phosphor for n-UV based Solid state lighting*, *Journals of optics*, 51, 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12596-023-01130-z>.
- [41] C. M. Nandanwar, N. S. Kokode, A. N. Yerpude, S. J. Dhoble, *Luminescence properties of $\text{BiPO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ and Sm^{3+}) orthophosphate phosphors for near-UV-based solid-state lighting*, *Bulletin of Materials Science*, 46, 51 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12034-023-02900-y>.

P. M. Єроджвар, Н.С. Кокоде, К.М. Нанданвар, Д.К. Інголе

Синтез і фотолумінесцентні характеристики люмінофору $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ для n-УФ w-LED

Університет Гондвани, Махараштра, Індія, yerojwar@gmail.com

Методом спалювання синтезовано високоефективні люмінофори $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4$, леговані Eu^{3+} і Sm^{3+} , збуджені червоним світлом, а також детально досліджено фотолумінесцентні властивості зразків. Вивчено морфологію за допомогою скануючої електронної мікроскопії та хроматичність за допомогою СІЕ. Результати демонструють діапазони збудження від 340 нм до 420 нм, особливо, найсильніше збудження (394 нм і 406 нм) знаходиться в УФ-області при допуванні Eu^{3+} і Sm^{3+} , що свідчить про те, що люмінофор може добре поєднуватися зі світлодіодними чіпами. Під дією n-УФ-світла 394 нм люмінофор $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4$, легований Eu^{3+} , і 406 нм Sm^{3+} , легований $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4$, може випромінювати яскраво-червоне світло з основними піками випромінювання, розташованими на 617 нм і 602 нм. Властивості ФЛ вказують на чудову стабільність люмінофора. Ці результати вказують на важливість червоних люмінофорів $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4: \text{Eu}^{3+}$ і $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4: \text{Sm}^{3+}$ у білих світлодіодах при n-УФ-збудженні.

Ключові слова: легування рідкісноземельними елементами, горіння, w-LED, СІЕ-координація, $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Sr}_3\text{La}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$, червоний люмінофор.

**Остафійчуку
Богдану Костянтиновичу**

*член-кореспонденту Національної Академії наук України,
заслуженому діячу науки і техніки України,
лауреату Державної премії України в галузі науки і техніки,
доктору фізико-математичних наук, професору,
професору кафедри матеріалознавства і новітніх технологій,
голови спеціалізованої вченої ради по захисту докторських дисертацій,
редактору наукового журналу "Фізика і хімія твердого тіла"
почесному ректору Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника*



75

Вельмишановний Богдане Костянтиновичу!

*Щиро вітаємо Вас зі славним Ювілеєм.
Бажаємо Вам міцного здоров'я,
насаги до плідної творчої роботи ще на довгі роки,
натхнення у звершенні всього задуманого та запланованого, щирих друзів.
Зичимо добра та щастя на щодень.*

Колеги по роботі, друзі,
редакційна колегія

Персоналії
Остафійчук Богдан Костянтинович

Остафійчук Богдан Костянтинович – член кореспондент НАН України, професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, ректор Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника (2005-2012 рр.).

Народився 8 лютого 1948 р. у селі Хімчин Косівського району Івано-Франківської області. Після закінчення з відзнакою Рожнівської середньої школи в 1966 році навчався на фізико-математичному факультеті Івано-Франківського державного педінституту, де, після закінчення, працював у науково-дослідній лабораторії. З 1972 по 1975 рік навчався в аспірантурі Інституту металофізики АН України.



*Богдан Остафійчук – випускник
фізико-математичного
факультету*



Богдан Остафійчук – викладач та начальник НДС

педінституту, а також доцентом кафедри фізики. Активно працював у галузі фізики твердого тіла, а саме: створення нових антифрикційних кислотостійких матеріалів та захисних покриттів на металах і сплавах, здійснював керівництво рядом наукових проектів і тем. З 1988 року організував і устаткував унікальним обладнанням наукову лабораторію фізики магнітних плівок і за конкурсом переходить на роботу в Інститут металофізики АН України на посаду завідувача лабораторією, зосередивши свої зусилля на дослідженні і модифікації структури і магнітних властивостей монокристалічних ферит-гранатових плівок. Після захисту докторської дисертації «Структура і магнітні властивості іонно-імплантованих епітаксialних ферит-гранатових плівок» (вчена рада Інституту металофізики НАН України, м. Київ) у 1993 році був запрошений на посаду проректора з наукової роботи Прикарпатського

В 1975 році захистив дисертацію на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук на тему «Електронна структура інтерметалідів типу фаз Лавеса». З 1976 року працював начальником НДС Івано-Франківського



*Богдан Остафійчук – ректор
Прикарпатського національного
університету
імені Василя Стефаника*

Персоналії. Остафійчук Богдан Костянтинович



*Богдан Остафійчук – проректор
з наукової роботи*

університету імені Василя Стефаника, одночасно виконуючи обов'язки завідувача спільною науково-дослідною лабораторією фізики магнітних плівок Інституту металофізики НАН України і Прикарпатського університету. Рішенням Кабінету Міністрів України в 2001 році даній лабораторії було надано статус національного наукового надбання України.

Його основні наукові інтереси зосереджені в галузі фізики магнітних матеріалів та нанорозмірних систем. Результати, отримані з його участю і під його керівництвом, знаходяться на рівні світових стандартів, а їх практичне застосування дозволило створити генератори і накопичувачі електричної енергії з параметрами, що значно перевищують відомі світові аналоги. Свою наукову роботу професор Остафійчук Б.К. завжди поєднував із педагогічною. Він є автором 8 посібників, 3 підручників, 4 монографій, понад 200 наукових статей і винаходів, під його науковим керівництвом захищено 43 кандидатських і 10 докторських дисертацій, десятки дипломних і магістерських робіт. Професор Остафійчук Б.К. є членом

редколегії двох наукових журналів, головою спеціалізованої вченої ради по захисту докторських дисертацій, експертом з фізики ВАК України, заступником Голови фахової ради МОН України. З 1994 року одночасно завідує кафедрою матеріалознавства і новітніх технологій, успішно керує підготовкою докторських і кандидатських дисертацій, розробкою фундаментальних і прикладних тем в галузі нанотехнологій і фізикотермодинамічних властивостей наносистем. З лютого 2005 року по лютий 2012 року Остафійчук Б.К. – обіймав посаду ректора Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Його вчителями були академік НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор Немошкаленко В.В. (Інститут металофізики НАН України, м. Київ); академік НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор Барьяхтар В.Г. (Інститут магнетизму НАН України, м. Київ). Нагороди: Державна премія України в галузі науки і техніки (2002); Лауреат рейтингу «Галицькі кмітливіці року» в номінації «Кращий вчений винахідник»; заслужений діяч науки і техніки України (2005); член-кореспондент НАН України (2006).



Богдан Остафійчук – завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

**Когуту
Ігорю Тимофійовичу**

*доктору технічних наук, професору,
члену редакційної колегії наукового журналу "Фізика і хімія твердого тіла",
завідувачу кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника*



70

Вельмишановний Ігоре Тимофійовичу!

*Щиро вітаємо Вас зі славним Ювілеєм.
Бажаємо Вам міцного здоров'я,
насаги до плідної творчої роботи ще на довгі роки,
натхнення у звершенні всього задуманого та запланованого, щирих друзів.
Зичимо добра та щастя на щодень.*

Колеги по роботі, друзі,
редакційна колегія

Персоналії
Когут Ігор Тимофійович

Когут Ігор Тимофійович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Народився 22 лютого 1953 р. у селі Зелене Гусятинського району Тернопільської області.

У 1970 р. закінчив Гримайлівську загальноосвітню середню школу.

У 1970-1975рр. навчався на електрофізичному факультеті Львівського політехнічного інституту за спеціальністю «Напівпровідникові прилади». При кафедрі напівпровідникової електроніки Львівської політехніки Ігор Тимофійович закінчив аспірантуру і докторантуру, захистив кандидатську (1993, Київський політехнічний інститут) та докторську (2010, НУ «Львівська політехніка») дисертації за спеціальністю «Твердотільна електроніка». Його науковими керівниками були доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри напівпровідникової електроніки Воронін В.О. та доктор технічних наук, професор Дружинін А.О., науковим консультантом докторської дисертації був завідувач кафедри напівпровідникової електроніки НУ «Львівська політехніка» професор Дружинін А.О.

У 1975-2000 рр. працював в електронній промисловості – у спеціальному конструкторсько-технологічному бюро «Орізон» при ВАТ «РОДОН» (м.Івано-Франківськ), куди був скерований після закінчення Львівського політехнічного інституту. Обіймав посади інженера-конструктора, начальника КБ, начальник відділу мікроелектроніки, консультанта директора СКТБ. У 1995-1997 рр. за сумісництвом працював доцентом кафедри напівпровідникової електроніки НУ «Львівська політехніка»

Неодноразово був головним конструктором НДДКР зі створення нових виробів інтегральної електроніки. Під його керівництвом в СКТБ «ОРИЗОН» (ВАТ «РОДОН», м. Івано-Франківськ) були розроблені спеціалізовані обчислювальні мікросхеми для калькуляторів, спеціалізовані однокристальні ЕОМ управління телевізійними приймачами, мікропроцесорні ВІС, НВІС статичної пам'яті та інші, які випускались у серійному виробництві упродовж багатьох років. Був нагороджений медаллю Виставка досягнень народного господарства СРСР (1988 р.).

З 2000 року працює у Прикарпатському університеті. В 2010 році став професором кафедри радіофізики та електроніки, а з 1 жовтня 2012 року по сьогодні є завідувачем кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки. Кафедра є випусковою за 2-ма спеціальностями – «Комп'ютерна інженерія» та «Електроніка». У 2023р. нагороджений медаллю «За заслуги перед Університетом». Є членом експертної ради з наукових проектів МОНУ секція №5 «Електроніка, радіотехніка та телекомунікації», членом спеціалізованої вченої ради із захисту докторських дисертацій за спеціальністю 05.27.01 «Твердотільна електроніка» у НУ «Львівська політехніка».

Сфера наукових інтересів – розроблення і дослідження перспективної елементної бази для мікросистем-на-кристалі на основі структур «кремній-на-ізоляторі». Під його керівництвом захищено 3 кандидатські дисертації, має більше 200 наукових публікацій, з них 43 входять в міжнародну науково-метричну базу даних Scopus та є автором більше 45 патентів.

Всеукраїнський науковий журнал
ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Ukrainian Scientific Journal
PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Том 24, № 1
Volume 24, No. 1

Комп'ютерна верстка

Юрчишин Л.Д.

Підписано до друку 26.03.2023 р. Формат 60×84/8.
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 12,65
Тираж 100 екземплярів.

Друк: підприємець Голіней О.М.
вул. Галицька, 128, м. Івано-Франківськ, 76008
Тел. +38(0342) 58-04-32

Інформація для авторів

ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ

“*Фізика і хімія твердого тіла*” академічний періодичний реферований журнал, включений у категорію А Реєстру фахових видань України в таких галузях наук: **хімічні**, спеціальність **102** (02.07.2020); **технічні**, спеціальність **132** (02.07.2020); **фізико-математичні**, спеціальності **104** і **105** (24.09.2020).

Журнал видається один раз на квартал зі статтями українською та англійською мовами.

Журнал індексується у міжнародних базах даних:

- Scopus
- Web of Science (Emerging Sources Citation Index)
- CAS databases (Chemical Abstracts Service - CAS)
- DOAJ
- Index Copernicus
- Ulrich's Periodicals Directory
- Directory of Research Journal Indexing;
- Cross Ref
- Google Scholar
- MIAR
- Український реферативний журнал «Джерело»
- Перелік українських індексованих журналів (<http://usj.org.ua/>)
-

Реєстрація всіх матеріалів відбуватиметься лише автоматично через електронну систему реєстрації: <https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss/about/submissions>

Через російське військове вторгнення в Україну процес розгляду став набагато тривалішим. Багато рецензентів нині захищають нашу країну від окупантів. Це завдає незручностей багатьом авторам. Але Україна переможе, і PCSS Journal знову запрацює на повну потужність і матиме більший ефект!

Відповідно, до журналу «Фізика і хімія твердого тіла» тимчасово не приймаються рукописи від російських авторів, оскільки результати досліджень з фізики чи хімії часто можуть мати подвійне призначення та використовуватися в оборонних цілях (для Росії це слід розуміти як «сприяння міжнародному тероризму»).

Ці обмеження є тимчасовими і будуть зняті відразу після капітуляції Російської Федерації, звільнення всіх окупованих територій, повної оплати всіх репатріацій і безумовного створення демілітаризованої зони на території РФ.

Ми завжди намагаємося зробити науку відкритою для всіх і прагнемо розвивати конструктивну співпрацю!

З 2017 року журнал «Фізика та хімія твердого тіла» публікується одночасно в обох версіях: 1) українська подача з англійським рефератом (ISSN 1729-4428 (друк), ISSN 2309-8589 (онлайн)); 2) подача англійською (переклад українською). версія) з анотацією українською мовою (ISSN 2309-8589 (Online)); (Обидві версії будуть у відкритому доступі на веб-сайті журналу). Редакція, відповідно, просить подавати статті українською мовою та примірник англійською мовою.

Для іноземних авторів українська версія подання не потрібна

Редакція прагне якомога ширше представити ваші оригінальні наукові результати серед світової наукової спільноти шляхом їх поширення у провідних міжнародних науково-технічних базах даних.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

Структура поданої статті оформляється наступним чином.

ТИТУЛЬНА СТОРІНКА .

1. **Науковий напрям** (фізико-математичний, хімічний або технічний) під час подання статті.

Домашня сторінка в мережі Інтернет: <https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss>

2. **PACS або код універсальної десятикової класифікації .**
3. **Ініціали, Прізвище для всіх авторів.**
4. Назва **роботи** повинна бути короткою та відображати суть статті та позначена жирним шрифтом (16 пт); заголовок не повинен містити вирізки (навіть прийнято).
5. **Приналежність** (установа приєднання, повна адреса).
6. **Реферат** включає до 200 слів.
7. **Ключові слова** . Кількість **ключових слів** не повинна перевищувати десяти одиниць. Можна використовувати терміни, що складаються з двох-трьох нерозривних слів.
8. **Список двох рецензентів** з їх електронною поштою та організацією.

Основний текст подання з нової сторінки

9. **Текст.** Послідовність викладу в роботі така: вступ, основний текст (з можливим розбивкою на розділи та підрозділи), висновок.

Спеціального форматування не потрібно. Рекомендуємо використовувати шрифт Times New Roman (розмір шрифту 12) з інтервалом 1,5 (поля: зверху, знизу, зліва і справа - 2 см). Заголовки розділів рекомендуються жирним шрифтом. Текст необхідно писати в одну колонку. Усі одиниці вимірювання мають бути в Міжнародній системі одиниць (СІ).

Повний текст роботи, включаючи малюнки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок; а для оглядової роботи 25 стор. Допустимий текстовий формат – MS Word (*.docx).

Рівняння слід записувати за допомогою MS Equation Editor. Для змінних слід визначити позначення, коли вони з'являються вперше в тексті

Таблиці слід подавати на окремих сторінках у форматі відповідних табличних процесорів. Використання псевдографічних символів заборонено.

Малюнки необхідно зберігати у форматі TIFF або JPG.

TIFF (або JPG): кольорові або сірі фотографії (півтони): завжди використовуйте мінімум 300 dpi. TIFF (або JPG): растрові малюнки ліній: використовуйте мінімум 1000 dpi. TIFF (або JPG): комбінації растрових ліній/півтонів (колір або відтінки сірого): потрібно мінімум 500 dpi.

10. **Інформація про авторів** : Посада, наукове звання та інституційна електронна адреса для кожного співавтора.

11. **Посилання**: нумеруються в порядку їх появи в тексті. Довідка має бути написана англійською мовою.

Наступне форматування для довідки доступне:

Книга: автор(и) (ініціали, потім прізвище), назва книги. (Видавництво, місто та рік видання в дужках).

приклад:

[1]. Б.К. Рідлі, Квантові процеси в напівпровідниках (Clarendon Press, Oxford, 1999).

Стаття в журналі: автор(и) (ініціали, потім прізвища), повна назва посилання, назва журналу (використовуйте скорочені назви лише для відомих журналів), том (та номери випусків у дужках), номер сторінки (рік публікації в дужках); Номер DOI.

приклад:

[2]. Ю.О. Сеті, І.В. Бойко, М.В. Паньків, *Теорія динамічної провідності трибар'єрної резонансно-тулельної структури з двофотонними лазерними переходами*, Фізика і хімія твердого тіла, 16(1), 7 (2015); [https://doi.org/ 10.15330/pcss.16.1.7-13](https://doi.org/10.15330/pcss.16.1.7-13) .

Матеріали конференції: автор(и) (ініціали, потім прізвище), назва конференції (назва видавця, місто, рік), номер сторінки (активне посилання на номер DOI).

приклад:

[3]. Л. Станко, XIV Міжнародна конференція з фізики і техніки тонких плівок і наноструктур (Вища школа, Львів, 2013), с. 120.

12. **Англійська / українська (не для іноземних авторів) анотація.** Наприкінці статті мають бути вказані ініціали та ім'я(а) автора(ів) із назвою, установою та анотацією з ключовими словами англійською мовою (для статей, що подаються англійською мовою - ці дані українською).

Усі подання відбуватимуться лише автоматично через електронну систему реєстрації:

<https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss/about/submissions>

Контактна адреса: pcss@pnu.edu.ua