

чення. Результати досліджень показали, що час реакції плівки ПАН становить близько 0.5 с, а час релаксації близько 4 хв.

### Висновки

1. В результаті досліджень встановлено оптимальні умови одержання плівок ПАН з наперед заданими морфологічними та оптичними властивостями, які виявляють стабільний оптичний відгук на значення рН.

2. Враховуючи нетоксичність, біологічну сумісність та хімічну стійкість поліаніліну, використання цього полімеру як чутливого елемента оптичного сенсора є перспективним в медицині та системах моніторингу довкілля.

3. Зважаючи на високу оборотність процесів, що відбуваються в плівках поліаніліну в протонних електролітах, існує можливість створення на їх основі багаторазових оптичних сенсорів рН.

1. *Sotomayor P.T., Raimundo Jr.I.M., Zarbin A.J.G., et al. Sensors and Actuators. – 2001. – Vol. B 74. – P.157–160.*

2. *Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів: Монографія. – Львів, 1998.*

3. *Копорелник О.І., Аксментьєва О.І., Grytsiv M.Ya. Materials Science. – 2002. – Vol.20, N4. – P.49–59.*

4. *Zhe Jin, Yongxuan Su, Yixiang Duan. Sens. Actuators. – 2000. – B 71. – P.118–122.*

УДК 621.315.592

О.Г. Хандожко<sup>1</sup>, Є.І. Слинько<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,  
кафедра радіотехніки,

<sup>2</sup>Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України

## НЕСТІЙКІСТЬ МЕТАЛЕВОЇ ПІДГРАТКИ SNTE

© Хандожко О.Г., Слинько Є.І., 2005

O.G. Khandozhko, E.I. Slynko

## INSTABILITY OF SNTE METAL SUBLATTICE

© Khandozhko O.G., Slynko E.I., 2005

Встановлена залежність ширини і форми ліній ЯМР від концентрації дірок в SnTe. В області концентрацій  $p < 1,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  спостерігається різке звуження ліній  $^{119}\text{Sn}$  і  $^{125}\text{Te}$  та ускладнення їхньої форми. Поява в спектрах ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  лоренцової складової вказує на “розм'якшення” металевої підгратки внаслідок рухливості атомів олова.

The dependence of NMR lines width and form on concentration of holes in SnTe is established. In the range of concentrations  $p < 1.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  the sharp narrowing of  $^{119}\text{Sn}$  i  $^{125}\text{Te}$  lines and complication of their form were observed. The occurrence in NMR spectra of  $^{119}\text{Sn}$  of the lorentz component specifies a “softening” of metal sublattice owing to mobility of tin atoms.

В телуриді олова в області низьких температур ( $T \leq 150 \text{ K}$ ) відбувається сегнетоелектричний фазовий перехід типу зміщення і утворюється ромбодрічна фаза SnTe [1]. Нестійкість кристалічної гратки особливо яскраво проявляється в аномальній поведінці ядерного магнітного резонансу (ЯМР) в околі критичної температури. Зокрема, перехід до ромбодрічної структури супроводжується як асиметричним розширенням резонансних ліній, так і появою особливостей на концентраційних залежностях зсуву Найта [2, 3].

Структурна нестійкість сполук  $A^4B^6$  пов'язується з нецентральним положенням атомів металевої підґратки. Зміщений іон утворює енергетично вигідніший комплекс вакансія–іон, в результаті чого виникає електричний диполь. Дальнодійна дипольна взаємодія з пониженням температури приводить до впорядкування в системі диполів і, як наслідок, до структурного фазового переходу [4].

На противагу рентгенівським методам, лише метод ЯМР дає змогу одержувати інформацію щодо локального положення атома в кристалі. У цій роботі для вивчення стабільності ґратки SnTe здійснено дослідження форми ліній ЯМР на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  і  $^{125}\text{Te}$  залежно від концентрації дірок. Ми допускали, що велика відмінність в іонних радіусах Sn (1,02 Å) і Te (2,11 Å) може сприяти нестабільності металевої підґратки навіть в кубічній фазі SnTe при  $T=293\text{ K}$ .

### Експеримент

Спектри ЯМР записувалися на кубічних кристалах SnTe на частоті резонансу 13,495 МГц і  $T=293\text{ K}$ . Для найточнішого відтворення форми ліній ЯМР сканування спектрів здійснювалося в широкосмуговому режимі із застосуванням цифрового усереднення сигналу.

Через особливості фазової діаграми [5] холлівська концентрація дірок ( $p_{77}=1/eR_{77}$ ) в зразках SnTe, вирощених методом Бріджмена, становила  $(7-8)\cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ , а в зразках з парової фази –  $p_{77}=(2-3)\cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ . Екстремально високі ( $p_{77}\approx 3,5\cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$ ) і низькі ( $p_{77}\approx 6\cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ ) концентрації дірок отримано, відповідно, при легуванні домішкою Li та відпаленням зразків у парах Sn. Досягнення рівноважної концентрації вільних носіїв контролювалося за концентраційними залежностями зсуву Найта ( $S_k$ ) і ширини ліній ( $\Delta B$ ).

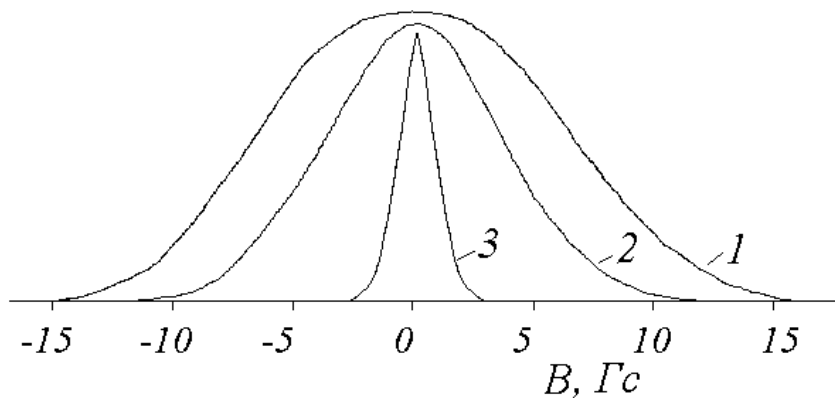


Рис. 1. Динаміка ширини і форми ліній резонансного поглинання ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  при зміні концентрації дірок в SnTe: 1 -  $p=1\cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$ ; 2 -  $p=3,6\cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ ; 3 -  $p\leq 1,2\cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ .  $T = 293\text{ K}$

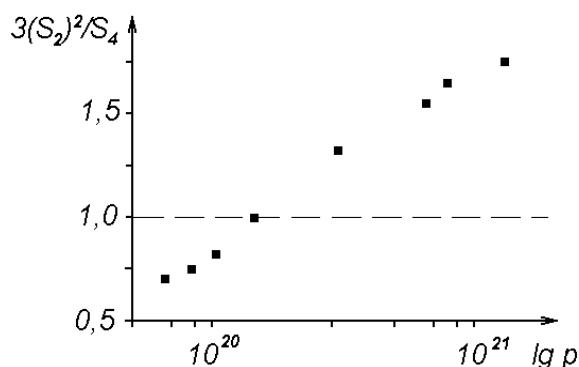


Рис. 2. Залежність параметра форми лінії  $\eta=3(S_2)^2/(S_4)$  в SnTe від концентрації дірок

Встановлено, що при зниженні концентрації дірок від  $3,5\cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$  до  $6\cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$  разом із зменшенням  $S_k$  істотно змінюється ширина і форма резонансних ліній  $^{119}\text{Sn}$  і  $^{125}\text{Te}$  (рис. 1). Для аналізу форми ліній були виконані розрахунки другого ( $S_2$ ) і четвертого ( $S_4$ ) моментів кривих [6]. На

рис. 2 наведено залежність параметра  $\eta=3(S_2)^2/(S_4)$  від концентрації дірок в SnTe, який характеризує ступінь відхилення форми лінії від гауссової.

Детальний аналіз спектрів ЯМР в SnTe показав, що існують три області діркових концентрацій, які відрізняються за зміною форми ліній.

1. Перша область –  $3,8 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3} \leq p_{77} \leq 3,5 \cdot 10^{21} \text{см}^{-3}$ . У цій області резонансна лінія для  $^{119}\text{Sn}$ , залишаючись симетричною (рис. 1, крива 1), при подальшому підвищенні концентрації дірок все більше відрізняється від гауссової. З рис. 2 видно, що із зростанням  $p$  в SnTe  $\eta$  швидко збільшується. Лінії ЯМР як для  $^{119}\text{Sn}$ , так і  $^{125}\text{Te}$  можна подати сумою двох ліній гауссової форми (рис. 3).

2. Друга область концентрацій охоплює діапазон від  $p_{77} \approx 2,0 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$  до  $p_{77} \approx 3,8 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ , тут параметр  $\eta \approx 1$ , і спостерігаються симетричні резонансні лінії на обох ядрах, форма яких близька до гауссової (рис. 1, крива 2).

3. Третя область – область порівняно низьких концентрацій дірок для SnTe ( $6 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3} \leq p_{77} \leq 1,8 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ ). Зсув Найта тут відсутній або малий ( $< 1 \text{Гс}$ ), а ширина  $\Delta B$  становить  $1,5 \div 2 \text{Гс}$ . Розкладання експериментальних спектрів (рис. 4) за допомогою складових компонент гауссової і лоренцової функцій виявляє складну форму резонансних ліній як для  $^{119}\text{Sn}$ , так і для  $^{125}\text{Te}$  (рис. 5). Для ядер олова (рис. 5, а) інтенсивніша компонента являє собою лінію з напівшириною  $\sim 2 \text{Гс}$ , яка близька за формою до гауссового розподілу (крива 2). Центральна частина спектра складається з вузької лінії ( $\sim 0,4 \text{Гс}$ ), у формі якої переважає лоренцова складова (крива 3). Співвідношення інтегральної інтенсивності компонент змінюється від зразка до зразка. Для наведеного випадку частка лоренцової складової становить  $\sim 10\%$  від загальної площі резонансного спектра ядер  $^{119}\text{Sn}$  (крива 1).

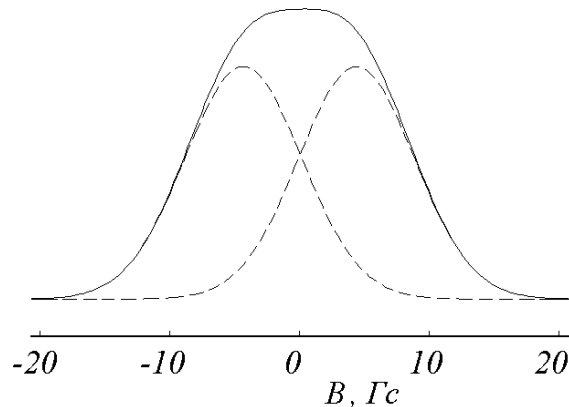


Рис. 3. Крива резонансного поглинання ядер  $^{119}\text{Sn}$  в SnTe при  $p=1,1 \cdot 10^{21} \text{см}^{-3}$ , яка є сумою двох резонансних ліній гауссової форми

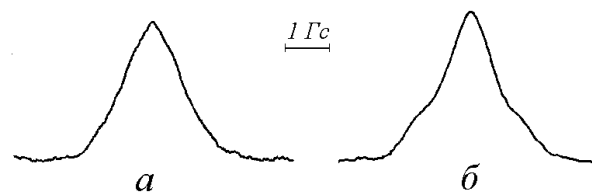


Рис. 4. Експериментальні спектри ЯМР в SnTe з  $p_{77}=6 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$  при  $T=293 \text{К}$ : а – для ядер  $^{119}\text{Sn}$ ; б –  $^{125}\text{Te}$ . Інтенсивність сигналів наведена у відносних одиницях

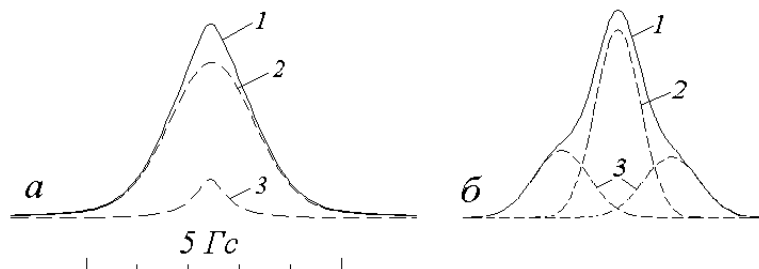


Рис. 5. Синтезовані лінії резонансного поглинання (криві 1), що відповідають експериментальним спектрам рис. 4. Нумерація кривих пояснюється в тексті

Для ядер  $^{125}\text{Te}$  (рис.5, б) спектр складається з центральної лінії (2) і дублета з двох бічних ліній (3). Усі складові спектра мають форму, близьку до гауссової.

### Обговорення

У твердих тілах спектри ЯМР переважно мають вигляд розширених ліній гауссової форми завдяки диполь-дипольній взаємодії ядерних моментів. Проте на форму і ширину резонансних ліній впливають також електричні та магнітні взаємодії ядер з його оточенням.

Через відсутність квадрупольних моментів у ядер  $^{119}\text{Sn}$  і  $^{125}\text{Te}$  визначальними в SnTe будуть магнітні електронно-ядерні взаємодії [7]. Зсуви Найта ( $S_k$ ), які спостерігаються на ядрах олова і телура, свідчать про наявність надтонкої взаємодії ядерних і електронних спінів в SnTe з концентрацією  $p_{77} > 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  [3].

Створене такою взаємодією додаткове магнітне поле на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  і  $^{125}\text{Te}$  (паралельне до зовнішнього, оскільки  $S_k > 0$ ) приводить до симетричного розширення ліній ЯМР, яке значно перевищує дипольне розширення. Із зростанням  $p$  зсув Найта збільшується, що супроводжується розширенням резонансних ліній і відхиленням їхньої форми від гауссової [3].

Дійсно, експериментальна крива поглинання в області високих концентрацій відхиляється від гауссової форми (рис. 1, крива 1). Проте її можна зобразити сумою двох ліній гауссової форми (рис. 3). В області нижчих концентрацій (друга область) резонансні лінії практично мають гауссову форму (рис. 1 крива 2). Оскільки гауссова форма ліній ЯМР характерна для жорстко закріплених ядерних моментів, можна зробити висновок, що при  $T=293 \text{ К}$  в інтервалі  $p_{77} \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} - 3,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  кристалічна ґратка SnTe є стабільною.

Діапазон концентрацій дірок в SnTe від  $\sim 1,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  до  $6,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  є цікавим в зв'язку з різким звуженням ліній ЯМР на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  і  $^{125}\text{Te}$  (рис.4) і їхньою складною формою (рис.5). Наявність лоренцової компоненти лише в спектрі  $^{119}\text{Sn}$  свідчить про локальну нестійкість атомів олова в SnTe з порівняно низькою концентрацією дірок при  $T=293 \text{ К}$ .

Важливо з'ясувати характер руху атомів Sn у кристалічній ґратці SnTe. У разі дифузійного руху частотна ширина лінії визначається за формулою [8]:

$$(\Delta\omega)^2 = S_2(2/\pi)\text{arctg}[\alpha\Delta\omega\tau_c],$$

де  $S_2$  – другий момент лінії для жорсткої ґратки,  $\tau_c$  – час перебування іона в структурній позиції. Параметр  $\tau_c$  пов'язаний з температурою  $T$  і енергією активації руху  $E_a$ :

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/kT).$$

Проте аж до температури рідкого азоту ми не спостерігали змін у формі чи ширині ліній, які б свідчили про наявність енергії активації  $E_a$ . Крім того, під час дифузійного руху спостерігається повне усереднення дипольного поля, і лінія стає настільки вузькою, що її ширина може визначатися апаратними ефектами.

Лише в зразках з  $p_{77} = 6,6 \cdot 10^{19}$  і  $1,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  спостерігається нестабільність форми лінії з появою слабкої асиметрії в області низьких температур, що можна пов'язати з сегнетоелектричним ФП і утворенням ромбоєдричної фази SnTe [3]. Це підтверджується аномаліями на температурній залежності резонансного поля для  $^{119}\text{Sn}$  (рис. 6).

Поява лоренцової складової в спектрі ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  може бути пов'язана з іншим характером руху атомів олова в кристалічній ґратці SnTe, а саме: із зсувом олова з центрального положення і його тунельним переміщенням по нееквівалентних позиціях біля металевого вузла. У такому разі звуження лінії спостерігається за умови:  $\omega_c \geq \Delta\omega$ , де  $\omega_c$  – частота перестрибувань по нееквівалентних позиціях, а  $\Delta\omega$  – частотна ширина лінії. З урахуванням з ширини лінії ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  частота перестрибувань нецентрального іона може становити  $\sim 3 \cdot 10^4 \text{ Гц}$ .

Зсув атома олова з металевого вузла приводить до утворення диполя з діагональною орієнтацією в елементарній комірці [4]. Тунельний перехід зміщеного атома з однієї позиції в іншу

еквівалентний переполяризації дипольного моменту. Такий механізм руху є аналогічним орієнтаційному руху молекул, коли відбувається неповне усереднення дипольного поля і тому спостерігається лише часткове зменшення другого моменту лінії [6,8]. Ширина лоренцової компоненти  $^{119}\text{Sn}$  становить  $\sim 0,4$  Гс, що менше від дипольної ширини основної гауссової лінії в спектрі  $^{119}\text{Sn}$ ,  $\Delta B \approx 2$  Гс (рис.5, а, відповідно криві 3 і 2).

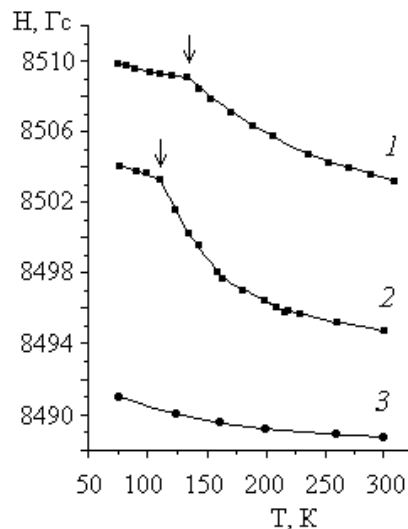


Рис. 6. Температурна залежність резонансного поля  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{SnTe}$  з різною концентрацією дірок: 1 –  $6,6 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ ; 2 –  $1,8 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ ; 3 –  $3,8 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ . Стрілками позначені температури фазових переходів

Отже, наявність лоренцової компоненти в спектрі ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  свідчить про нестійкість металевої підґратки  $\text{SnTe}$ . Фактично ми спостерігаємо її “розм'якшення” в області низьких концентрацій дірок при  $T=293$  К. Розм'якшення фононної моди і пов'язане з цим підвищення температури фазового переходу в телуриді олова при зменшенні концентрації дірок обговорювалося в роботах [9,10].

Треба відзначити, що відсутність лоренцової компоненти в спектрах  $^{125}\text{Te}$  свідчить (рис.5, б) про стабільність підґратки телуру в  $\text{SnTe}$  в області низьких концентрацій дірок, якщо  $T=293$  К.

### Висновки

1. При концентрації дірок  $p_{77} < 1,8 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$  в  $\text{SnTe}$  при  $T=293$  К спостерігається “розм'якшення” металевої підґратки, що проявляється в появі у спектрах ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  лінії лоренцової форми. Враховуючи ширину лінії та відсутність температурної залежності її параметрів, запропонована гіпотеза про тунельний механізм руху зміщеного іона олова по нееквівалентних позиціях біля металевого вузла.

2. З температурної залежності зсуву Найта впливає, що зниження концентрації дірок в  $\text{SnTe}$  приводить до підвищення температури  $T_c$  сегнетоелектричного фазового переходу. Це підтверджує теоретичні моделі, побудовані на електрон-фононній взаємодії.

3. Відсутність у спектрі ЯМР  $^{125}\text{Te}$  ліній лоренцової форми вказує на стабільність підґратки телуру в  $\text{SnTe}$  при порівняно низьких концентраціях дірок ( $p < 1,8 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ ) при  $T=293$  К.

1. Kobayashi K.L., Kato I., Katayama I., Komatsubara K.F. // *Solid State Commun.* – 1975. – V.17. – P. 875–878.

2. Хандождко А.Г., Слынько Е.И., Летюченко С.Д., Товстюк К.Д. // *УФЖ.* – 1978. – Т.23, № 10. – С.1747–1749.

3. Слынько В.В., Слынько Е.И., Хандождко А.Г., Выграненко Ю.К. // *ФТП.* – 1997. – Т.31, № 10. – С.1187–1191.

4. Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д. // *УФН.* – 1985. – Т.146, в.3. – С.459–491.

5. Калюжная Г.А., Киселева К.В. // Труды ФИАН им. П.И.Лебедева. – М.: 1987. – Т.177. – С. 5–84.
6. Леше А. Ядерная индукция. – М., 1963.
7. Афанасьев М.Л., Зеер Э.П., Кубарев Ю.Г. Магнитный резонанс и электронно-ядерные взаимодействия в кристаллах. – Новосибирск, 1983.
8. Габуда С.П., Лундин А.Г. Внутренняя подвижность в твердом теле. – Новосибирск, 1986.
9. Kobayashi K.L.I., Kato Y., Katayama Y., Komatsubara K.F. // Phys.Rev. Lett., 1976, v. 37, № 12. – P. 772–774.
10. Волков Б.А., Копяев Ю.В // ЖЭТФ. – 1973. – Т.64, в.6. – С.2184–2195.

УДК 535.343.2

З.П. Чорній<sup>1</sup>, С.І. Качан<sup>2</sup>, І.Б. Пірко<sup>1</sup>, В.М. Салапак<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Український державний лісотехнічний університет, кафедра фізики;

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра техногенно-екологічної безпеки

## РЕЛАКСАЦІЯ ЕЛЕКТРИЧНО ЗАРЯДЖЕНИХ ЦЕНТРІВ ЗАБАРВЛЕННЯ В КРИСТАЛАХ ФЛЮОРИТІВ. ОДНОВИМІРНА МОДЕЛЬ

© Чорній З.П., Качан С.І., Пірко І.Б., Салапак В.М., 2005

Z.P. Chornij, S.I. Kachan, I.B. Pirko, V.M. Salapak

## ELECTRICALLY CHARGED COLORING CENTERS RELAXATION IN FLUORITE – TYPE CRYSTALS. ONE-DIMENSIONAL MODEL

© Chornij Z.P., Kachan S.I., Pirko I.B., Salapak V.M., 2005

В моделі іонного ланцюга, кінці якого замкнуті (закінчуються на домішково-вакансійних диполях (ДВД), досліджено механізм релаксації центрів забарвлення ((F<sub>A</sub>-V<sub>K</sub>)) та (F<sub>A</sub>-V<sub>KD</sub>)-пар, внесок тунельного та термостимульованих процесів у знебарвлення кристалів флюоритів. Досліджено тунельний та термоактиваційний механізми генерації V<sub>KD</sub>-центрів та їх роль в утворенні (V<sub>KA</sub>-M<sub>A</sub><sup>+</sup>)- центрів забарвлення.

In the ionic chain model, the ends of which are closed (end on impurity-vacansion dipoles (IVD), the mechanism of (F<sub>A</sub> – V<sub>K</sub>) and (F<sub>A</sub>-V<sub>KD</sub>) – pairs coloring centers relaxation, the contribution of tunnel and thermostimulated processes to the fluorite crystals decoloring are investigated. Tunnel and thermoactivational mechanisms of V<sub>KD</sub> – centers generation and their role in V<sub>KA</sub>- and M<sub>A</sub><sup>+</sup>- coloring centers creation are researched.

### Вступ

У [1–3] ми розглянули одновимірні моделі, механізм генерації та структуру центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів. Показано, що за низьких температур, коли діркові та іонні процеси заморожені, генерація центрів забарвлення відбувається в кристалі згідно з такими реакціями:

