

Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «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
R&D Centre of Semiconductor Material Science

ISSN 1729-4428

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

№ 3
2015
Том 16
Vol. 16

Журнал «Фізика і хімія твердого тіла» визнаний Постановою президії ВАК України № 2-05/9 від 14.11.2001 та № 1-05/4 від 26.05.2010 фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук

Рекомендовано до друку Вченою радою ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 3816 від 30.11.1999

Certificate of State Registration
KB No. 3816 from 30.11.1999

Передплатний індекс: 22938

Subscription index: 22938

© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2015
Фізико-хімічний інститут, 2015

Адреса редакції:
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76000, Україна

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

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

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

Науковий журнал
“Фізика і хімія твердого тіла”

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Прокопів В.В. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

РЕДАКТОРИ

Загороднюк А.В. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

Остафійчук Б.К. (член-кор. НАНУ, Івано-Франківськ, Україна)

Рувінський М.А. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Ащеулов А.А. (д.т.н., Чернівці), Бойчук В.І. (д.ф.-м.н., Дрогобич), Борисова А.Л. (д.т.н., Київ), Будзуляк І.М. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Галушак М.О. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Гасюк І.М. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Гладишевський Р.Е. (д.х.н., Львів), Горічок І.В. (к.х.н., Івано-Франківськ), Готра З.Ю. (д.т.н., Львів), Гуцуляк Б.М. (д.х.н., Івано-Франківськ), Дмитрук М.Л. (д.ф.-м.н., Київ), Зінченко В.Ф. (д.х.н., Одеса), Кіндрачук М.В. (д.т.н., Київ), Когут І.Т. (д.т.н., Івано-Франківськ), Корбутяк Д.В. (д.ф.-м.н., Київ), Крючин А.А. (член-кор. НАНУ, Київ), Лакомський В.Й. (член-кор. НАНУ, Київ), Миронюк І.Ф. (д.х.н., Івано-Франківськ), Неділько С.А. (д.х.н., Київ), Никируй Л.І. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Новосядлий С.П. (д.т.н., Івано-Франківськ), Панчук О.Е. (д.х.н., Чернівці), Переш Є.Ю. (д.х.н., Ужгород), Проценко І.Ю. (д.ф.-м.н., Суми), Раренко І.М. (д.ф.-м.н., Чернівці), Ромака В.А. (д.т.н., к.ф.-м.н., Львів), Салій Я.П. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Сизов Ф.Ф. (член-кор. НАНУ, Київ), Сіренко Г.О. (д.т.н., Івано-Франківськ), Томашик В.М. (д.х.н., Київ), Стасюк З.В. (д.ф.-м.н., Львів), Фодчук І.М. (д.ф.-м.н., Чернівці), Фочук П.М. (д.х.н., Чернівці), Чуйко Г.П. (д.ф.-м.н., Херсон), Шийчук О.В. (д.х.н., Івано-Франківськ), Штеменко О.В. (д.х.н., Дніпропетровськ)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Анатичук Л. (Україна), Ахіска Р. (Туреччина), Беляєв О. (Україна), Бродин М. (Україна), Булавін Л. (Україна), Волков С. (Україна), Гранде Д. (Франція), Грігоніс А. (Литва), Гуревич Ю. (Мексика), Жуковські П. (Польща), Зломанов В. (Росія), Калінкін І. (Росія), Кікінеші О. (Угорщина), Коваленко О. (Україна), Литовченко В.Г. (Україна), Мазуренко Є. (Україна), Малашкевич Г. (Білорусь), Матолін В. (Чехія), Міттова І. (Росія), Мовчан Б. (Україна), Находкін М. (Україна), Стріха М. (Україна), Фістуль В. (Росія), Харченко М. (Україна)

ВІДПОВІДАЛЬНІ СЕКРЕТАРІ

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

Соколов О.Л. (Івано-Франківськ)

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР

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

‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
R&D Centre of Semiconductor Material Science

Scientific Journal
“Physics and Chemistry of Solid State”

EDITORIAL BOARD

EDITOR-IN-CHIEF

Prokopiv V. (Cand.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

EDITORS

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

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

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

EDITORIAL BOARD MEMBERS

Ascheulov A. (Dr.Techn.Sci., Chernivtsy), **Boychuk V.** (Dr.Phys.Math.Sci., Drogobych), **Budzulyak I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Borisova A.** (Dr.Techn.Sci., Kyiv), **Chuyko G.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kherson), **Dmytruk M.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), **Fodchuk I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Chernivtsi), **Fochuk P.** (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), **Galuschak M.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gasyuk I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gladyshevskii R.** (Dr.Chem.Sci., Lviv), **Gotra Z.** (Dr.Techn.Sci., Lviv), **Gorichok I.** (Cand.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gutsulyak B.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Kindrachuk M.** (Dr.Techn.Sci., Kyiv), **Kogut I.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Korbutyak D.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), **Kryuchyn A.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Lakomsky V.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Myronyuk I.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Nedilko S.** (Dr.Chem.Sci., Kyiv), **Novosyadlyy S.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Nykyruy L.** (Cand.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Panchuk O.** (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), **Peresh E.** (Dr.Chem.Sci., Uzhgorod), **Protsenko I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Sumy), **Rarenko I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Chernivtsi), **Romaka V.** (Dr.Techn.Sci., Cand.Phys.-Math.Sci., Lviv), **Saliy Ya.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Schtemenko O.** (Dr.Chem.Sci., Dnipropetrovsk), **Shyichuk O.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Sirenko G.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Stasyuk Z.** (Dr.Phys.Math.Sci., Lviv), **Syzov F.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Tomashyk V.** (Dr.Chem.Sci., Kyiv), **Zinchenko V.** (Dr.Chem.Sci., Odessa)

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MEMBERS

Akhiska R. (Turkey), **Anatychuk L.** (Ukraine), **Belyaev O.** (Ukraine), **Brodyn M.** (Ukraine), **Bulavin L.** (Ukraine), **Fistulj V.** (Russia), **Grande D.** (France), **Grigonis A.** (Lithuania), **Gurevich Yu.** (Mexico), **Kalinkin I.** (Russia), **Kharchenko M.** (Ukraine), **Kikineshi O.** (Hungary), **Kovalenko O.** (Ukraine), **Litovchenko V.** (Ukraine), **Malashkevich G.** (Belarus), **Matolin V.** (Czech Republic), **Mazurenko E.** (Ukraine), **Mittova I.** (Russia), **Movchan B.** (Ukraine), **Nakhodkin M.** (Ukraine), **Strikha M.** (Ukraine), **Volkov S.** (Ukraine), **Zlomanov V.** (Russia), **Zukowski P.** (Poland)

EXECUTIVE SECRETARIS

Klanichka V. (Cand.Phys.-Math.Sci., Ivano-Frankivsk),

Sokolov O. (Ivano-Frankivsk)

TECHNICAL EDITOR

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

Фізика і хімія твердого тіла
2015. – Т. 16. – № 3

Зміст

Фізико-математичні науки

Новий підхід у використанні молекулярної динаміки для дослідження радіаційних процесів <i>Н.О. Микитенко</i>	453
Процеси самоорганізації та фрактальний підхід до формування некрystalічного стану <i>М.І. Мар'ян, Н.В. Юркович</i>	458
П'єзоелектричний резонанс в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 <i>Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.П. Моїна</i>	464
Визначення ступеня однорідності кристалів n-Ge за даними вимірів магнітоопору в класично слабких магнітних полях <i>Г.П. Гайдар, П.І. Баранський</i>	469
Властивості електрохромної комірки на основі WO_3 та NiO: вплив іонного провідника <i>Т.М. Сабов, В.А. Нікірін, І.М. Хацевич, О.Й. Гудименко, В.П. Мельник, Б.М. Романюк., В.М. Телега</i>	475
Еліпсометричні дослідження окислення природнього сколу селеніду цинку <i>В. А. Одарич</i>	481
Вплив легування кадмієм на оптичні властивості тонких халькогенідних плівок $\text{As}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ <i>Я.В. Грицище, В.Ю. Лоя, М.І. Козак, І.І. Турок, А.М. Соломон</i>	487
Вплив структурних дефектів епітаксійних ферит-гранатових плівок на їх магнітні властивості <i>С.І. Ющук, С.О. Юр'єв, В.В. Мокляк, В.Й. Ніколайчук, О.М. Горіна, О.Б. Біленька</i>	491
Явища переносу у тонких плівках SnTe легуваних стибієм <i>Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, В.І. Маковишин, А.І. Ткачук</i>	496
Вплив механоактивації сумішей нанопорошків $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на їх морфологію та енергетичний розподіл валентних електронів <i>Я.В. Зауличний, В.Я. Ільків, Ю.В. Яворський, О.І. Дудка, В.І. Зарко, М.В. Карпець</i>	501
Оптичні властивості порошків феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ <i>В.С. Бушкова</i>	506

Хімічні науки

Квантово-хімічне дослідження впливу поверхні кремнезему на посилення вогнегасного ефекту флуоровмісних вуглеводнів <i>В.В. Кукуєва</i>	511
Вплив точкового дефекту вуглецевої нанотрубки типу (8,0) на розподіл молекулярного електростатичного потенціалу в околі її порту <i>А.М. Дацюк</i>	515
Розвиток атомістичної теорії утворення нової фази в адсорбованих шарах у зовнішньому електричному полі <i>Е.П. Штапенко, В.О. Заблудовський, В.В. Титаренко</i>	520
Структурні фрагменти ізополівольфрамат-аніонів та енергії Гіббса їх утворення <i>Г.М. Розанцев</i>	524
Вплив природи наповнювача на хімічну стійкість і мікротвердість плівок наповнених епоксидних композитів <i>Г. Мартинюк, В. Закодонський, Н. Скорейко, О. Аксіментьєва</i>	528
Радіаційно-індуковані зміни поруватої структури іонообмінних сорбентів на основі фосфату титану та сілікату цирконію <i>Г. Васильєва, В. Яковлев, Ю. Килівник, М. Циба</i>	534
Кристалоквазіхімічна модель формування шпінельного CoFe_2O_4, отриманого методом хімічного співосадження <i>Т.Р. Татарчук, І.П. Яремій, Н.Д. Палійчук</i>	540
Вплив вологи, сорбованої з повітря активованими вугільними електродами, на їхні ємнісні характеристики в водному електроліті суперконденсатора <i>Д.Г. Громадський</i>	547

Технічні науки

Утворення сферолітів в електроосаджених сплавах Fe-Ni та Fe-Cr-Ni <i>Є.В. Колесник, О.Б. Гірін</i>	551
Експериментальне дослідження поведінки пластини з паладію при додатковому насиченні воднем при 150 °C <i>О.М. Любименко</i>	556

Особливості полірування пластин GaAs хіміко-динамічним та безконтактним хіміко-механічним методами	560
<i>Г.А. Пащенко, М.Ю. Кравецький, О.В. Фомін</i>	
Електрична стимуляція зарядно-розрядних процесів електрохімічних конденсаторів	565
<i>І.М. Будзуляк, М.О. Николук, Б.І. Рачій, В.М. Вацінський, Н.Я. Іванічок, А.В. Луцась</i>	
Струмоутворюючі процеси в літєвих джерелах струму з композиційним катодом SiO₂ – C	569
<i>І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.М. Сачко</i>	
Вплив домішок Al та Fe на термодинамічну стабільність та кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH₂ механічного сплаву	576
<i>О.Г. Єршова, В.Д. Добровольський, Ю.М. Солонін, А.Ю. Коваль</i>	
Вплив високого гідростатичного тиску на пластичність твердих тіл	586
<i>Л.Ю. Козак, О.Л. Козак</i>	
Захисні титаноалітовані покриття на сталі 40X13	593
<i>В.Г. Хижняк, М.В. Аришук, О.В. Хижняк, О.І. Дудка, І.І. Білик</i>	
Комп'ютерне моделювання арсенід галієвих супер бета-транзисторів на гетероструктурах для швидкодіючих ВІС	599
<i>С.П. Новосядлий, В.С. Гузік</i>	
Автоматизація розрахунків площ можливого і ширини прогнозованого хімічного забруднення з використанням об'єктно-орієнтованого програмного середовища	606
<i>В.В. Борик</i>	

Хроніка

Пам'яті Заслуженого діяча науки і техніки України, академіка АН ВШ України, лауреата Державних премій в галузі науки і техніки УРСР та СРСР, завідувача кафедри напівпровідникової мікроелектроніки Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича Раренка Іларія Михайловича	610
Пам'яті доктора фізико-математичних наук, професора кафедри теоретичної фізики, декана фізичного факультету Чернівецького національного університету ім. Юрія Федьковича Гуцула Івана Васильовича	611

Інформація

Ухвала XV Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (м. Івано-Франківськ, 16-21 травня 2015 р.)	612
Інформація для авторів	617

Physics and Chemistry of Solid State 2015. – V. 16. – N 3

Content

Physical-Mathematical Sciences

The New Molecular Dynamics Approach to Study Radiation Processes	453
<i>N. Mykytenko</i>	
Self-Organising Processes and Fractal Approach to the Formation of Non-Crystalline States	458
<i>M.I. Mar'yan, N.V. Yurkovych</i>	
Piezoelectric Resonance in KH₂PO₄ Type Crystals Revisited	464
<i>R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina, A.S. Vdovych</i>	
Determination of the Degree of Homogeneity for n-Ge Crystals by Measurements of Magnetoresistance in Classically Weak Magnetic Fields	469
<i>G.P. Gaidar, P.I. Baranskii</i>	
Properties of Electrochromic Cell with WO₃ and NiO: the Influence of Ionic Conductor	475
<i>T.N. Sabov, V.A. Nikirin, I.M. Hatsevyeh, O.I. Gudimenko, V.P. Melnyk, B.M. Romanyuk, V.M. Telega</i>	
Ellipsometric Study of the Zinc Selenide Natural Cleaves Oxidation	481
<i>V.A. Odarych</i>	
Effect of Cadmium Doping on the Optical Properties of As₂(S, Se)₃ Chalcogenide Thin Films	487
<i>I.V. Grytsyshche, V.Yu. Loya, M.I. Kozak, I.I. Turok, A.M. Solomon</i>	
Influence of Structural Defects in Epitaxial Ferrite-Garnet Films on their Magnetic Properties	491
<i>S.I. Yushchuk, S.O. Yuryev, V.V. Moklyak, V.J. Nikolaychuk, O.M. Gorina, O.B. Bilenka</i>	
Transport Phenomena in thin Films of SnTe Doped Stibium	496
<i>B.S. Dzundza, O.B. Kostyuk, V.I. Makovyshyn, A.I. Tkachuk</i>	
Morphology and Energy Distribution of the Valence Electrons After Mechanochemical Activation SiO₂/Al₂O₃	501
<i>Ya.V. Zaulychnyy, V.Ya. Iktiv, Y.V. Yavorskyi, O.I. Dudka, V.I. Zarko, M.V. Karpetz</i>	

Optical Properties of Ferrite Powders of $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ System <i>V.S. Bushkova</i>	506
Chemical Sciences	
Quantum-Chemical Research of Fluoro Containing Hydrocarbons, that Have Fire Extinguishing Effect <i>V.V. Kukueva</i>	511
Effect of Point Defect in Carbon Nanotube (8.0) on the Molecular Electrostatic Potential distribution Near its Edge <i>A.M. Datsyuk</i>	515
The Development of the Atomic Theory of the Formation of a New Phase in Adsorbirivannyh Layers in an External Electric Field <i>E.Ph. Shtapenko, V.A. Zabludovsky, V.V. Tytarenko</i>	520
Structural Fragments Izopolivoframat–Anions and Gibbs Energy of Formation <i>G.M. Rozantsev</i>	524
Effect of Filler Nature on Chemical Resistance and Microhardness of Epoxy Composite Films <i>G. Martynyuk, V. Zakordonskyi, N. Skoreiko, O. Aksimentyeva</i>	528
Radiant Changes of Porous Structure of Ion-Exchange Sorbents Based on Titanium Phosphate and Zirconium Silicate <i>H. Vasylyeva, V. Yakovlev, Yu. Kylvivnyk, M. Tcyba</i>	534
Crystalloquasichemical Model of Spinel $CoFe_2O_4$ Formation, Obtained by Chemical co-Precipitation Method <i>T.R. Tatarchuk, I.P. Yaremiy, N.D. Paliychuk</i>	540
Impact of Moisture Sorbed from Air by Activated Carbon Electrodes on their Capacitance in Aqueous Electrolyte of Supercapacitor <i>D.G. Gromadskyi</i>	547
Technical Sciences	
Formation of Spherulites in Electrodeposited Alloys Fe-Ni and Fe-Cr-Ni <i>Ie.V. Kolesnyk, O.B. Girin</i>	551
Experimental Investigation of the Behavior of Palladium Plate With Additional Caturated with Hydrogen at 150 °C <i>E.N. Lyubimenko</i>	556
Singularities of Polishing Substrates GaAs by Chemo-Dynamical and Non-Contact Chemo-Mechanical Methods <i>G.A. Pashchenko, M.J. Kravetsky, O.V. Fomin</i>	560
Electric Stimulation of Charge-Discharge Processes of Electrochemical Capacitors <i>I.M. Budzulyak, M.O. Nykoliuk, B.I. Rachiy, V.M. Vashchynsky, N.Ya. Ivanichok, A.V. Lutsas</i>	565
The Current Formation Processes in Lithium Power Sources with $SiO_2 - C$ Composite Cathode <i>I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko</i>	569
Effect of Al, Fe Addition on Thermodynamic Stability and Hydrogen Desorption Kinetics from MgH_2 Phase OF Mechanical Alloy <i>O.G. Ershova, V.D. Dobrovolsky, Yu.M. Solonin, A.Yu. Koval</i>	576
Influence of a Hydrostatical High-Pressure on Plasticity of Solids <i>L. Kozak, O. Kozak</i>	586
Protective Coatings on Steel Tytanoalitivani 40X13 <i>V.G. Khyzhnyak, M.V. Arshuk, O.V. Khyzhnyak, A.I. Dudka, I.I. Bilyk</i>	593
Computer Simulation of Gallium Arsenide Super Beta Transistors Heterostructures for High-Speed BIS <i>S.P. Novosyadlyi, V.S. Huzik</i>	599
Calculation of Areas Possible and Width Predicted Chemical Contamination Using Object-Oriented Programming Environment <i>V. Boryk</i>	606
Chronicle	
Memory Rarenko Iariy Mykhailovych	610
Memory Gutsul Ivan Vasylyovych	611
Information	
Decision XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 16-21 May 2015)	612
Information for Authors	617

Н.О. Микитенко

Новий підхід у використанні молекулярної динаміки для дослідження радіаційних процесів

*Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К.Д. Ушинського,
вул. Старопортофранківська 26, 65020 Одеса, Україна; e-mail: mykytenkon@gmail.com*

Пропонується модифікація метода класичної молекулярної механіки, яка дозволяє досліджувати внесок різних інтервалів енергії в стаціонарному енергетичному спектрі інцидентних частинок в остаточний радіаційний ефект. Введена «функція удару», яка моделює передачу відповідного імпульса атому кристала. Ця функція пов'язана з випадковою функцією, яка визначає частоту ударів та величину імпульсів. Запропонований підхід проілюстрований на прикладі іонного опромінення триатомного кристалу. Показано, що у разі великої різниці між атомними масами у певному інтервалі енергії виникають так звані «важкі» атомні кластери.

Ключові слова: молекулярна динаміка, дефекти у багатоатомних кристалах.

Стаття поступила до редакції 27.03.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Метод молекулярної динаміки (МД) є особливо важливим у тих випадках, коли експериментальні дослідження забирають багато часу і є досить складними. Розрахунки методом МД ефективно використовуються при вивченні механізмів радіаційної деструкції матеріалів. Використовуючи метод МД було виявлено багато ефектів стосовно особливостей проходження швидких частинок через речовину [1-3].

При довгострокових незмінних умовах опромінювання, як правило, встановлюється стаціонарний розподіл енергії падаючих частинок. У кожному інтервалі енергетичного спектру цих частинок реалізуються відповідні механізми виникнення дефектів. Остаточний вплив випромінювання визначається суперпозицією радіаційних ефектів, викликаних падаючими частинками зі всіх інтервалів їх енергетичного спектру. Для того, щоб виявити механізми радіаційного дефектоформування, важливо з'ясувати механізми радіаційно-стимульованих процесів в різних інтервалах енергетичного спектру інцидентних частинок.

Розроблена програма використовує МД підхід для вивчення радіаційно-індукованих процесів в обраному діапазоні енергетичного ефектів, обумовлених певними інтервалами енергії інцидентних частинок. Ця функція визначає величину сили (F_{SH}), яка діє на атоми кристалічної ґратки [4]. Введена також випадкова функція, що

визначає, який атом обирається для удару із опроміненої множини, величину енергії удару із обраного енергетичного інтервалу та напрямок удару.

Показано, що за допомогою моноенергетичного іонного пучка можна цілеспрямовано створювати певні дефектні структури. Ці результати можуть бути використані в трековій електроніці [5,6]. Властивості трекових пристроїв залежать від форми треків та електронної структури внутрішніх поверхонь треків. Такі необхідні властивості треків можна отримати за допомогою запропонованого підходу.

I. Модифікація стандартної схеми МД

Запропонований підхід полягає у тому, що можна вивчити вплив випромінювання падаючих частинок в окремому діапазоні енергій (E_1 , E_2) від загального енергетичного спектра. У цьому випадку, у разі опромінення іонами з масою m_{ion} передана енергія атомам ґратки дорівнюватиме:

$$e_{1,2} = \frac{4m_{ion}M}{(m_{ion} + M)^2} \cdot E_{1,2}, \quad (1)$$

де m_{ion} – маса іона, M – маса атома ґратки, e_1 , e_2 – передана енергія, яка відповідає енергії інцидентних частинок E_1 та E_2 .

Для імітації ефекта падаючих частинок на атоми ґратки ми використовуємо випадкову функцію (ВФ), яка в розробленій програмі виконує три завдання:

- визначає атом ґратки, на який буде діяти F_{SH} ,
- визначає значення енергії з інтервалу (e_1 , e_2),

- визначає напрямок удару на вибраний атом.

Випадкова функція реалізує алгоритм лінійного конгруентного генератора (ЛКГ), який видає послідовність псевдовипадкових чисел. Цей генератор є одним з найвідоміших алгоритмів генерації псевдовипадкових чисел, він легко реалізується і є швидким, тому що виконує арифметичні операції за двійковим модулем. Генератор визначається таким чином [7]:

$$X_{n+1} = (aX_n + c) \bmod m, \quad (2)$$

де X_0 – початкове значення, $m = 232$, $a = 214013$, $c = 2531011$ (типові дані при генерації випадкових чисел у мові програмування C#).

ЛКГ не слід використовувати для моделювання, наприклад методом Монте-Карло або для криптографічних розрахунків, де неможливо використовувати збіг випадковостей. Але цей генератор зберігає свою корисність для некриптографічних розрахунків, таких як моделювання. Він є ефективним і найчастіше використовується в емпіричних тестах та показує хороші статистичні результати.

У запропонованій моделі передбачається, що число атомів, що одночасно піддаються ударам, пропорційна потужності дози, а число кроків пропорційно дозі опромінювання. Для визначення кінетичної енергії, яка передана атому ґратки, ми реалізували масштабування сили F_{SH} . При моделюванні ми виходили з того, що існує мінімальна енергія, яка необхідна для переміщення атома ґратки у міжвузля при пружному зіткненні (E_d). Таким чином, можна використовувати наступне співвідношення:

$$\frac{(F_{SH}t)^2}{2M} = E_d, \quad (3)$$

де t – тривалість дії F_{SH} , M – маса атома ґратки, E_d – енергія зміщення.

У комп'ютерному експерименті ми поступово збільшуємо значення сили F_{SH} , доти атоми починають необоротно покидати свої вузли. Таке значення сили F_{SH} відповідає енергії зміщення $E_d \approx 25 - 30$ eV. Таким чином, можна визначити інтервал F_{SH} , який відповідає енергетичному інтервалу ($\varepsilon_1, \varepsilon_2$), та, відповідно (E_1, E_2), як це визначено рівнянням (1).

II. Конструювання модельного кристала

В методі МД рух атомів кристала описується рівняннями руху класичної механіки із заданим потенціалом взаємодії [8]. Якщо система складається з N частинок, сила, що діє на i -ий атом, обчислюється як екторна сума сил, що діють з боку інших $N-1$ атомів. Тоді для i -ого атома рівняння руху записується:

$$M \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}(r_{ij}), \quad (4)$$

$$\mathbf{F}(r_{ij}) = - \sum \frac{\partial U(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{x}_i}, \quad (5)$$

де $\mathbf{r}_i(t)$ – радіус-вектор i -ого атома, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ – відстань між i та j атомами, $\mathbf{F}(r_{ij})$ – сила, що діє на i атом з боку інших j атомів.

При роботі з методом МД необхідно визначити оптимальний розмір кристала, встановити величину кроку інтегрування Δt , форму масштабування величин та визначити потенціал міжатомної взаємодії $U(r_{ij})$.

Ключовим питанням при МД-моделюванні є вибір потенціала взаємодії між атомами кристала [8]. Їх вибір залежить від природи хімічних зв'язків досліджуваної речовини та характеру дослідження. У нашому випадку потенціал не повинен впливати на якість результату комп'ютерного експеримента.

Найбільш популярним парним потенціалом, що використовується при МД-моделюванні, є потенціал Ленарда-Джонса [9]:

$$U(r_{ij}) = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6}, \quad (6)$$

де $A = 4\epsilon\sigma^{12}$, $B = 4\epsilon\sigma^6$, r – міжатомна відстань, ϵ – глибина потенційної ями, σ – відстань, на якій міжатомний потенціал дорівнює нулю. Цей потенціал є стандартним для будь-яких досліджень, де основна увага приділяється фундаментальним питанням, а не вивченню властивостей даного конкретного матеріала.

При виборі кроку інтегрування, зазвичай, прагнуть зробити його якомога більшим, але таким, щоб уникнути накопичення занадто великої похибки при інтегруванні. У той же час, крок повинен бути відповідним до шкали, за якою відбуваються зміни у модельній системі. Найчастіше крок інтегрування дорівнює 10^{-14} - 10^{-15} с. Ми вибрали крок інтегрування рівним 10^{-14} с.

Для вирішення системи рівнянь руху розроблена велика кількість алгоритмів, наприклад, Ейлера, Верле, Рунге-Кутта. Стосовно МД-моделювання, найбільш популярним є алгоритм Верле [9]. Алгоритм передбачає подвійне інтегрування по швидкості і координаті на кожному кроці. Відповідно до алгоритму Верле, положення частинки і її швидкість на часовому кроці n визначаються рівняннями:

$$\mathbf{r}_i^n = \mathbf{r}_i^{n-1} + \Delta t \mathbf{v}_i^{n-1} + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{F}_i^{n-1}, \quad (7)$$

$$\mathbf{v}_i^n = \mathbf{v}_i^{n-1} + \frac{\Delta t}{2M} (\mathbf{F}_i^n + \mathbf{F}_i^{n-1}), \quad (8)$$

де \mathbf{v}_i – швидкість i атома, Δt – величина кроку інтегрування, n – номер кроку інтегрування.

У запропонованій моделі повна сила, що діє на i атом представлена у вигляді:

$$\mathbf{F}_i^n = - \sum \frac{\partial U(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{x}_i} + \mathbf{F}_{SH}, \quad (9)$$

де F_{SH} – додаткова «шокова» сила, яка імітує ефект атомних зіткнень.

Таблиця 1

Значення параметрів потенціалу модельної ґратки. A_1, B_1 - значення параметрів потенціалу для малих атомів, A_2, B_2 - для середніх атомів, A_3, B_3 - для великих атомів, A_4, B_4 - значення параметрів потенціалу для пар $A_1 - B_1, A_5, B_5$ - для пар $A_1 - A_3, A_6, B_6$ - для пар $A_2 - A_3$.

№	A_1	B_1	A_2	B_2	A_3	B_3
1	$3,7 \cdot 10^{-12}$	$0,16 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-12}$	$0,17 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$	$0,017 \cdot 10^{-6}$
2	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$0,15 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$0,012 \cdot 10^{-6}$
3	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$0,01 \cdot 10^{-6}$

№	A_4	B_4	A_5	B_5	A_6	B_6
1	$3,3 \cdot 10^{-12}$	$0,17 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$0,19 \cdot 10^{-6}$
2	$3,0 \cdot 10^{-12}$	$0,13 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$	$0,066 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$0,08 \cdot 10^{-6}$
3	$2,7 \cdot 10^{-12}$	$0,11 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$0,05 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$	$0,065 \cdot 10^{-6}$

Комп'ютерний експеримент проводився з використанням модельного кристалу кубічної форми, що складається з трьох різних типів атомів. Кількість атомів у кристалі дорівнює 9000. Атомні маси умовно дорівнюють $A_1 = 240, A_2 = 150, A_3 = 28$. Значення параметрів потенціалу для взаємодії атомів з вказаними атомами взяті з [10-13]. Параметри різнорідних атомів були визначені як середні для кожної пари атомів:

$$X_{ij} = \frac{X_{ii} + X_{jj}}{2}, \quad (10)$$

де X_{ij} - значення параметрів потенціалу взаємодії між різнорідними атомами у парі, X_{ii}, X_{jj} - між однорідними.

Виходячи з того, що наш кристал є модельним, ми варіювали значеннями параметрів потенціалу для того, щоб стабілізувати кристалічну ґратку. Значення параметрів потенціалу приведено у таблиці 1.

III. Реалізація

Ми розробили комп'ютерну програму, використовуючи мову програмування C#.Net [14, 16] та можливості потужного графічного двигуна Unity3d [16]. Програма має графічний інтерфейс, де

відображена динаміка атомів, додаткові вікна з параметрами програми та інформацією про вибрані атоми (рис. 1).

Виходячі з основних принципів об'єктно-орієнтованого програмування, програма має декілька класів. Один з них обчислює положення і характеристики кожного атома за методом МД-моделювання з використанням алгоритму Верле. Розрахунки системи рівнянь руху, а також отримання випадкових значень введеної випадкової функції забезпечуються за допомогою класів та методів середовища .Net, а саме Math, Random та ін. Інший клас відповідає за рендеринг графічних результатів у режимі реального часу. Для простеження положення атомів та їх відображення на екрані монітору використовуються методи графічного двигуна UnityEngine. Також за допомогою подібних методів встановлюються нові координати та напрямки руху атомів. Для масштабування параметрів у програмі введені відповідні коефіцієнти.

Програма дозволяє простежити за координатами кожного окремого атома ґратки. Вибраний атом підсвічується певним чином, його дані, а саме координати XYZ у тривимірній системі координат, виводяться у додаткове вікно. Також виводиться відстань, на яку відлітає атом при пружному ударі, та

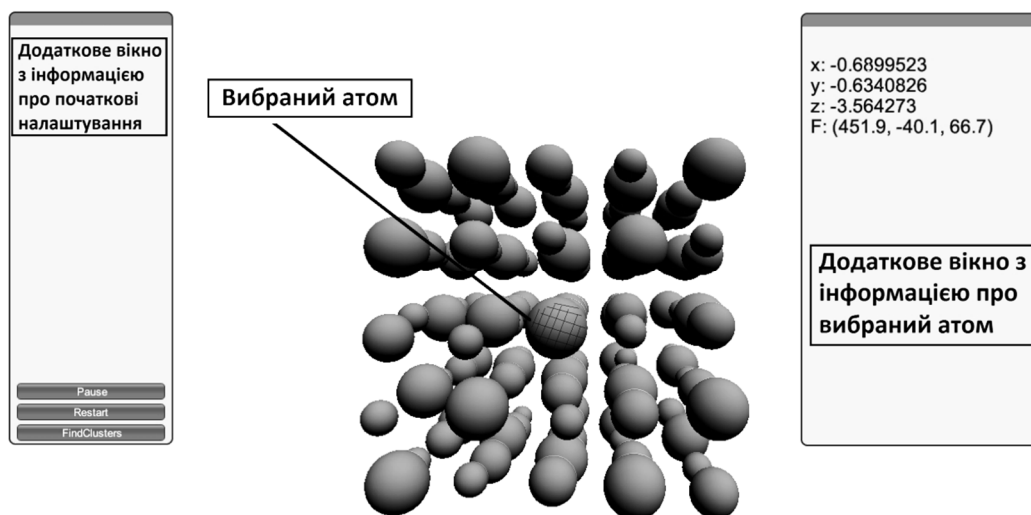


Рис. 1. Інтерфейс програми з фрагментом модельного кристала. Великі за розміром атоми умовно відовідають A_3 , середні - A_2 , найменші - A_1 .

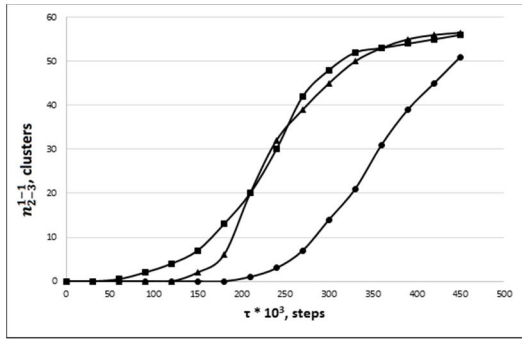


Рис. 2. Ілюстрація залежності порогової енергії виникнення m_2 - m_3 кластерів від інтенсивності іонного опромінення в I інтервалі енергій. n_{2-3}^{1-1} - кількість кластерів, які складаються з одного атома з масою m_2 та одного атома з масою m_3 .

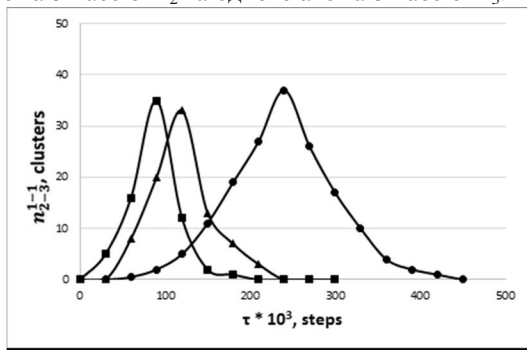


Рис. 3. Ілюстрація залежності порогової енергії виникнення m_2 - m_3 кластерів від інтенсивності іонного опромінення в II інтервалі енергій. n_{2-3}^{1-1} - таке ж, як на попередньому рисунку.

значення сили, що діє на вибраний атом.

Початкова міжатомна відстань у модельній ґратці між різнорідними атомами $a = 5.3 \text{ \AA}$ (треба зауважити, що це значення масштабується відповідно з іншими параметрами програми), між малими атомами $2a = 10,6 \text{ \AA}$. Ми вважаємо, що два або більше атомів сформували кластер, якщо вони зблизилися один до одного на відстань, менше за $1/2 a$. Так як нам відомі координати кожного атома ґратки, ми можемо визначити, які атоми сформували кластер та загальну їх кількість у кластері.

IV. Іонне бомбардування трьохатомного кристала

Запропонований підхід ми застосували для вивчення радіаційних дефектів в модельному трьохатомному кристалі, який піддається бомбардуванню іонами азоту (N^+). Атомні маси обрані таким чином, щоб продемонструвати результати застосування підходу. Далі ми позначимо маси відповідно m_1 , m_2 та m_3 . У комп'ютерному експерименті бомбардування виконується в двох інтервалах E : (I) $34 \text{ eV} - 93 \text{ eV}$ і (II) $93 \text{ eV} - 142 \text{ eV}$,

що визначається у відповідності з виразом (1). При проведенні експериментів ми варіюємо значення інтенсивності іонного опромінення.

Почнемо з розгляду поведінки атомів в першому інтервалі енергій ($34 \text{ eV} - 93 \text{ eV}$) під час радіаційно-індукованих структурних змін цільової кристала. Було встановлено, що в результаті розупорядкування підґратки А1 важкі атоми (A_2 , A_3) утворюють кластери. Кінетика накопичення кластерів m_2 - m_3 в залежності від інтенсивності іонного опромінення відображена на рис. 2. Крива з позначенням кола відповідає найменшій інтенсивності опромінення, крива з позначенням квадрата – найбільшій інтенсивності, крива з позначенням трикутника – середній, відповідно. Можна бачити, що існує порогова доза, коли починається утворення важких кластерів. Потім, при певних значень дози, криві йдуть до насичення. При подальшому збільшенні дози накопичення двохатомних кластерів m_2 - m_3 припиняється, а утворюються кластери тільки з m_3 атомів.

При бомбардуванні модельного кристала іонами у другому енергетичному інтервалі ($93 \text{ eV} - 142 \text{ eV}$) ми спостерігаємо подібне формування m_2 - m_3 кластерів, які руйнуються з накопиченням дози, як це показано на рис. 3. Крива з позначенням кола відповідає найменшій інтенсивності опромінення, крива з позначенням квадрата – найбільшій, крива з позначенням трикутника – середній інтенсивності опромінення. У цьому енергетичному інтервалі спочатку відбувається руйнування підґратки А1, що призводить до формування кластерів m_2 - m_3 (A_2 , A_3). Одночасно з руйнуванням двохатомних кластерів m_2 - m_3 утворюються m_3 кластери.

Висновки

Для вивчення радіаційно-індукованих процесів в обраному діапазоні енергетичного спектру падаючих частинок ми модифікували МД підхід завдяки впровадженню «шокової функції», F_{SH} , яка визначає величину сили, що діє на атоми кристалічної ґратки. Для імітації імпульсів, що передаються атомам ґратки при опроміненні, ми вводимо випадкову функцію. Ця функція визначає, який атом обирається для удару із опроміненої множини, величину енергії удару із обраного енергетичного інтервалу та напрямок удару.

Аналіз модельних результатів бомбардування трьохатомного модельного кристала у певному інтервалі енергій випромінювання дозволяє прогнозувати особливості формування кластерів у різних енергетичних інтервалах. Ці результати можуть бути корисними при створенні треккових електронних приладів, модифікації електронних матеріалів і в інших випадках.

- [1] J. Edward, Jr. Smiley, *Molecular Dynamics Simulations of Atomic and Cluster Bombarded Surfaces* (The Pennsylvania State University, School of chemistry, 2006).
- [2] R.S. Nelson, *The Observation of Atomic Collisions in Crystalline Solids*, Series “Defects in crystalline solids” (Eds. S. Amelinskx, R. Gevers, J. Nihoul) (North-Holland Publishing Company, 2013).
- [3] P.M. Derlet, D. Nguyen-Manh, S.L. Dudarev, *Phys. Rev. B* 76, 054107 (2007).
- [4] N. Mykytenko, D. Fink, A. Kiv, *Journal Comp. Sci.* 6, 34 (2015).
- [5] D. Fink et al, *Int. J. Nanosci.* 04, 965 (2005).
- [6] D. Fink, I. Klinkovich, O. Bukelman, R.S. Marks, A. Kiv, D. Fuks, W.R. Fahrner, L. Alfonta, *Biosensors and Bioelectronics* 24, 2702 (2009).
- [7] J. Honerkamp, *Statistical Physics: An Advanced Approach with Applications*, 3rd edition (Springer, 2012).
- [8] M. Griebel, S. Knapek, G. Zumbusch, *Numerical Simulation in Molecular Dynamics* (Springer, 2007).
- [9] E. Hairer, Ch. Lubich, G. Wanner, *Acta Numerica* 1, 399 (2003).
- [10] Y. Li, T.R. Shan, T. Liang, S.B. Sinnott, S.R. Phillpot, *J. Phys.: Condens. Matter* 24(23), 5403 (2012).
- [11] D.E. Smirnova, S.V. Starikov, V.V. Stegailov, *J. Phys.: Condens. Matter* 24(1), 015702 (2012).
- [12] V.V. Ogorodnikov, V.V. Pokropivny, *Phys. Status Solidi B* 166(1), 69 (1991).
- [13] K. Albe, R. Benedek, D. N. Seidman, R.S. Averbach, *Classical Interatomic Potential for Nb-Alumina Interfaces*, MRS 654 (2000).
- [14] J.M. Winey, Alison Kubota, Y.M. Gupta, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 17, 055004 (2009).
- [15] A. Troelsen, *C# 2010 and the.NET 4 Platform*, 5th Edition, (APRESS, 2010).
- [16] P.J. Deitel, *C# 2010 for Programmers*, 4th ed. (Prentice Hall, 2010).

N. Mykytenko

The New Molecular Dynamics Approach to Study Radiation Processes

South-Ukrainian National Pedagogical University after K.D. Ushinskij, 26 Staroportofrankivska str., 65020 Odessa, Ukraine; e-mail: mykytenkon@gmail.com

A new modification of the classic method of molecular dynamics is proposed. Method allows clarifying the input of different intervals of the stationary energy spectrum of the incident particles to the final radiation effect. A shock function is introduced that describes the transfer of the corresponding pulse to the crystal atom. The action of shock function is determined by the random function that provides the necessary frequency and the magnitude of shocks. The approach is demonstrated on the example of the ion irradiation of trihydric crystal. It was found that in certain energy intervals “heavy clusters” are formed.

М.І. Мар'ян, Н.В. Юркович

Процеси самоорганізації та фрактальний підхід до формування некристалічного стану

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, e-mail: mcmaryan@rambler.ru

Обґрунтовано вивчення фрактальної структури некристалічних тіл з використанням системи нелінійних динамічних рівнянь, яка враховує потік від'ємної ентропії з оточуючого зовнішнього середовища та зміну частки атомів у м'яких конфігураціях. На основі отриманих результатів з дослідження некристалічних матеріалів і процесу переходу в некристалічний стан показана можливість фрактального підходу до їх опису.

Ключові слова: некристалічний стан, синергетичні ефекти, процеси самоорганізації, фрактал, динамічна нестійкість, середньоквадратичні зміщення атомів, самоузгоджений розгляд.

Стаття поступила до редакції 04.03.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Інтерес до дослідження процесів самоорганізації, проблем формування дисипативних структур та їх функціонування в різноманітних системах охоплює все ширші області фізики: некристалічні напівпровідники, наноструктури, структуровані рідини, біосумісні середовища. Це пов'язано із розвитком міждисциплінарної науки – синергетики, котра вивчає загальні принципи утворення просторово-часових структур у термодинамічно відкритих за енергією, масою та інформацією системах різноманітної природи при значних відхиленнях від стану рівноваги. Одна з причин, яка сприяє дослідженню процесів самоорганізації в некристалічних твердих тілах, – це вихід за межі рівноважної та квазірівноважної термодинаміки і пов'язана з цим необхідність опису поведінки систем в сильно нерівноважних умовах. Інша причина – це необхідність при вирішенні ряду задач фізики та технології твердого тіла аналізувати складні нелінійні процеси, для яких зовнішні чинники призводять до якісно нової поведінки системи [1-3].

При розгляді задач в різноманітних областях фізики твердого тіла формування впорядкування, створення і зберігання функціональної організації, її розвитку та самоускладнення є або метою дослідження, або його суттєвим етапом. Чільне

місце займають задачі, пов'язані із розробкою та одержанням некристалічних матеріалів зі структурно-чутливими властивостями та різним рівнем необхідного просторового або просторово-часового (функціонального) впорядкування. В такій ситуації знання умов та принципів самоорганізації, що опирається на дослідження внутрішніх властивостей системи, закономірностей її одержання, формування упорядкування у некристалічних та інших системах важко переоцінити. Зважаючи на це, залишається актуальною і до кінця не розв'язаною задача вивчення структури некристалічних напівпровідникових матеріалів, функціонального впорядкування в них при дії зовнішніх полів та дослідження можливості керування їх параметрами.

Необхідно відмітити, що на даний час досить чітко визначились основні напрямки практичного використання некристалічних твердих тіл (склоподібних та аморфних матеріалів, полімерів та спінових стеклов) [4-6]. Більш широке їх використання та пошуки нових областей застосування вимагає проведення наукових досліджень фундаментального характеру. Основні тенденції фундаментальних досліджень некристалічних тіл (НКТ) базуються на аналогії зі структурою та властивостями кристалічних та рідких тіл, а некристалічні тіла розглядаються як неупорядковані системи. Моделі структури

(модель неперервної неупорядкованої сітки, дислокаційна та кластерна моделі, модель мікросталів, модель вільного об'єму) і моделі переходу в некристалічний стан задовільно описують окремі експериментальні факти, не охоплюючи всі аспекти проблеми НКТ, зокрема особливостей взаємозв'язку з умовами одержання. При значних відхиленнях системи від стану рівноваги та значних зовнішніх полях визначальну роль відіграють синергетичні ефекти та механізми трансформації енергії, що може бути досліджено з використанням ідей нерівноважної термодинаміки [2, 3]. Підхід до розгляду некристалічних твердих тіл, який ґрунтується на врахуванні процесів самоорганізації та утворенні дисипативних структур з різним рівнем просторово-часового впорядкування, перебуває на початковій стадії розробки. Разом з тим він дає можливість, базуючись на єдиному фізичному принципі, описати формування НКТ, їх структуру та особливості взаємодії із зовнішніми полями.

У некристалічній системі, яка знаходиться в контакті з термостатом, статистичні середні, які описують систему в цьому стані, можуть бути отримані в рамках концепції квазісередніх Боголюбова [1] або з використанням нерівноважного статистичного оператора (НСО) Зубарева [2]. Слід зазначити, що вільна енергія, ентропія НКТ не є функціями стану (як у рівноважному випадку), оскільки залежать від зовнішнього контролюючого параметру, наприклад, швидкості охолодження q . Але, разом з тим, як показано Хакеном [3], вони можуть бути використані для опису поведінки сильно нерівноважних фрактальних систем, зокрема залежності від q , ґрунтуючись на формальній аналогії між нерівноважними перетвореннями та фазовими переходами 2-го роду [4]. В рамках даного підходу останнім часом активно розвиваються при дослідженні процесів самоорганізації у нерівноважних системах методи символічної динаміки [5], алгоритмічної складності [3].

Мета даної роботи – за результатами аналізу літературних даних з дослідження структури некристалічних матеріалів та процесу переходу в некристалічний стан показати можливість фрактального підходу до їх опису. Дослідити температурну зміну частки атомів в м'яких конфігураціях в залежності від швидкості охолодження, її взаємозв'язок з фрактальною структурою та фрактальною розмірністю.

I. Фрактальні особливості некристалічних тіл та їх дослідження

В нерівноважному некристалічному стані для неадіабатичного процесу, в якому одержують НКТ, кількість тепла dQ з оточуючого середовища (термостату) рівна $dQ = TdS$. В цьому випадку необхідно врахувати потік від'ємної ентропії з оточуючого зовнішнього середовища $dS_e = f(q) \leq 0$, де q – зовнішній контролюючий параметр – швидкість зміни температури. Кінетика зміни температури $\frac{dT}{dt}$ системи визначається рівнянням, яке враховує процеси теплопровідності та теплообміну:

$$r \cdot C \frac{\nabla T}{\nabla t} = \text{div}(c \cdot \text{grad}T) - Q(T), \quad (1)$$

де C , r та c – теплоємність, густина і теплопровідність системи, $Q(T)$ – теплообмін з оточуючим середовищем з коефіцієнтом теплообміну h_h . Початкові та граничні умови:

$$\begin{aligned} T(r, z, t)|_{t=0} = T_0, T(r, z, t)|_{r=r_0} = T_0, T(r, z, t)|_{z=0, d} = T_0, \\ c \frac{\nabla T(r, z, t)}{\nabla z} \Big|_{z=0} = h_h (T(r, z, t) - T_{TS}(r, z, t)) \Big|_{z=0}, \\ c \frac{\nabla T(r, z, t)}{\nabla r} \Big|_{r_0=0} = h_h (T(r, z, t) - T_{TS}(r, z, t)) \Big|_{r_0=0}. \end{aligned}$$

Тут враховано, що зразок НКТ у вигляді циліндричного стержня радіусом r_0 та довжиною d розташовано вздовж осі z , T_{TS} – температура термостату.

Одержання НКТ охолодженням з розплаву є сукупністю складних фізико-хімічних процесів, які протікають в сильно нерівноважних умовах [6]. Нерівноважність системи обумовлена градієнтом температур між охолоджуваною поверхнею та оточуючим середовищем (термостатом). Перехід в некристалічний стан відбувається при швидкостях охолодження системи $q = \frac{dT}{dt} \geq q_c$, де q_c – гранична швидкість охолодження, при якій в системі не утворюється ні одного здатного до росту зародку кристалічної фази [6].

Згідно співвідношення Ареніуса [7], характерний період утворення кристалічного зародку

$$t = t_0 \exp\left(\frac{L_a}{RT}\right), \quad (2)$$

де L_a – енергія активації кристалізації, R – універсальна газова постійна. Продиференціювавши ліву та праву частини у співвідношенні (2) по часу, отримуємо

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{t_0} \frac{RT^2}{L_a} \exp\left(-\frac{L_a}{RT}\right).$$

Гранична швидкість охолодження може бути визначена як гранична швидкість при температурі кристалізації $T = T_m$ і рівна

$$q_c = \frac{RT_m^2}{t_0 L_a} \exp\left(-\frac{L_a}{RT_m}\right). \quad (3)$$

Розподіл температури $T(r, z)$ та швидкості її зміни $dT(r, z)/dt$ можна отримати згідно рівняння (3) використовуючи чисельні методи з врахуванням теплофізичних характеристик матеріалу та конкретних умов теплообміну, які відповідають методу одержання скла [8], а також значень технологічних параметрів процесу гартування та розмірів отримуваного матеріалу НКТ. Розрахунок суттєво ускладнюється при врахуванні стану охолоджуваної поверхні (наявність випадкових забруднень або окислів), що впливає на процес теплообміну. Вплив відповідних факторів можна врахувати введенням при теоретичному розгляді феноменологічного коефіцієнту теплообміну h_h , який визначається на основі експериментальних досліджень при різних технологічних умовах одержання і має певний характерний для вибраного методу одержання діапазон значень [8].

Використовуючи визначення коефіцієнта температуропровідності $a_T = c/(rC)$, приведенного коефіцієнта теплопередачі $a_h = h_h/(rCd)$ [9], в одномодовому наближенні [9] перепишемо рівняння (3) наступним чином:

$$\frac{dT}{dt} = -a_T \frac{T}{L_c^2} + a_h (T_{TS} - T),$$

де L_c – характерний масштаб теплопровідності.

Характерні інтервали часу зміни температури T системи в процесі охолодження задовільняють нерівності $t_T \ll t_{exp}$, де $t_T = L_c^2/a_T$ – характерний час зміни температури, обумовлений температуропровідністю. Згідно визначення кінематичної в'язкості $n = h_{viscosity}/r$ та задаючи час релаксації стану системи $t_{rel} = h_{viscosity}/G$ і швидкість звуку $S_f = \sqrt{zfa_0^2/2M} = \sqrt{G/r}$, де $h_{viscosity}$ – в'язкість, G –модуль зсуву, умова $t_T \ll t_{exp}$ і $t_{rel} \approx t_{exp}$ набуває вигляду

$$a_T t_T \ll \frac{a_T n}{S_f^2}.$$

Оскільки характерний просторовий розмір теплопровідності $L_c = \sqrt{a_T t_T}$, то умова $t_T \ll t_{exp}$ означає, що L_c повинно бути меншим за величину $L = \sqrt{a_T n}/S_f$. Фізичний зміст цієї нерівності виражається гідродинамічним співвідношенням [10] $t_T t_e w_k^2 \ll 1$, згідно з яким значення добутку часу теплопровідності t_T і конвекції t_e значно менше квадрату оберненої частоти звуку w_k (тут було враховано, що $kL \approx 1$, $t_e^{-1} = nk^2$, $w_k \approx S_f k$, $t_{rel} t_e w_k^2 = 1$, k – хвильовий вектор [9]). Для НКТ систем $As - S(Se)$ при характерних значеннях параметрів ($S_f \approx 10^5$ см/с, $r \approx (3 \div 4.5) \cdot 10^{-3}$ см, $C \approx (0.5 \div 0.9) Дж \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $c \approx (10^{-3} \div 10^{-2})$ Вм/(К·см), $h_h \approx (10^{-3} \div 10^{-2})$ Вм/(см²·К), $a_T \approx (2.4 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-2})$ см²/с, $n \approx (10^{11} \div 10^{14})$ см²/с [10-12]) отримуємо $L_c/L \approx 10^{-3} \div 10^{-2}$. Отже, умова $L_c/L \ll 1$ виконується для НКТ систем $As - S(Se)$.

II. Самоузгоджена система рівнянь та дисипативні структури некристалічних тіл

Проаналізуємо кінетику зміни параметрів системи – частки атомів у м'яких конфігураціях s , приведених середньоквадратичних зміщень атомів вздовж зв'язку та в нормальному до нього напрямку y_l , y_t у сильно нерівноважних умовах [11]. Параметри системи s , y_l , y_t визначають особливості поведінки структурно-чутливих властивостей НКТ [11]: модуля зсуву ($\approx y_t$), величини деформації ($\approx y_l$), середнього порядку ($\approx s$). Розклавши F в ряд по степенях

відхилення системи від стану рівноваги та обмежуючись першими членами розкладу, маємо:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij} h_i h_j + \frac{1}{3} \sum_{i,j,k} c_{ijk} h_i h_j h_k + \frac{1}{4} \sum_{i,j,k,l} b_{ijkl} h_i h_j h_k h_l \quad (4)$$

де введено такі позначення:
 $h = s - s_e, h_{y_l} = y_l - y_l|_e, \quad h_{y_t} = y_t - y_t|_e,$

$$a_{ij} = \left(\frac{\mathcal{F}^2 F}{\mathcal{F} h_i \mathcal{F} h_j} \right)_e, \quad c_{ijk} = \frac{1}{2} \left(\frac{\mathcal{F}^3 F}{\mathcal{F} h_i \mathcal{F} h_j \mathcal{F} h_k} \right)_e,$$

$$b_{ijkl} = \frac{1}{6} \left(\frac{\mathcal{F}^4 F}{\mathcal{F} h_i \mathcal{F} h_j \mathcal{F} h_k \mathcal{F} h_l} \right)_e \quad \text{та враховано, що}$$

$$\left(\frac{\mathcal{F} F}{\mathcal{F} h_i} \right)_e = 0 \quad (\text{індекс "e" відповідає рівноважному стану}).$$

Оскільки, як показує чисельний аналіз, квадратичні та вищого порядку члени розкладу F по h_y незначні ($\approx 10^{-6} \div 10^{-9}$) порівняно з h^3 ($\approx 10^{-2}$) та h^4 ($\approx 10^{-3}$), то в розкладі (4) можна обмежитись квадратичними по h_{y_l} та h_{y_t} членами:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij} h_i h_j + \frac{c}{3} h^3 + \frac{b}{4} h^4, \quad (5)$$

$$\text{Тут } c = \frac{1}{2} \left(\frac{\mathcal{F}^3 F}{\mathcal{F} h^3} \right)_e, \quad b = \frac{1}{6} \left(\frac{\mathcal{F}^4 F}{\mathcal{F} h^4} \right)_e.$$

На основі (5), ми отримуємо:

$$\frac{\mathcal{F} F}{\mathcal{F} s} = a_{11} h + a_{12} h_{y_l} + a_{13} h_{y_t} + c h^2 + b h^3,$$

$$\frac{\mathcal{F} F}{\mathcal{F} h_{y_l}} = a_{12} h + a_{22} h_{y_l} + a_{23} h_{y_t}, \quad (6)$$

$$\frac{\mathcal{F} F}{\mathcal{F} h_{y_t}} = a_{13} h + a_{23} h_{y_l} + a_{33} h_{y_t}.$$

З метою опису кінетики зміни параметрів порядку скористаємось рівнянням Ландау–

Халатнікова [2] $\frac{\mathcal{F} h_i}{\mathcal{F} t} = -g_i \left(\frac{\mathcal{F} F}{\mathcal{F} h_i} \right)$, яке дозволяє

перейти у співвідношеннях (6) до наступної системи нелінійних кінетичних рівнянь:

$$g_1 \frac{\mathcal{F} h}{\mathcal{F} t} = -a_{11} h - a_{12} h_{y_l} - a_{13} h_{y_t} - c h^2 - b h^3,$$

$$g_2 \frac{\mathcal{F} h_{y_l}}{\mathcal{F} t} = -a_{12} h - a_{22} h_{y_l} - a_{23} h_{y_t}, \quad (7)$$

$$g_3 \frac{\mathcal{F} h_{y_t}}{\mathcal{F} t} = -a_{13} h - a_{23} h_{y_l} - a_{33} h_{y_t}.$$

Перші члени в рівняннях (7) описують дисипативний процес релаксації частки атомів у м'яких конфігураціях, деформації та зсуву до рівноважного значення з часом релаксації $t_{ij} = a_{ij}^{-1}$, другі члени – визначають процес взаємодії колективних мод [12].

Скористаємось принципом фрактальної ієрархії часових масштабів М.М. Боголюбова [1] та підпорядкування мод Пригожина для сильно нерівноважних систем [4]. Характерні інтервали часу зміни поля деформацій та міжатомної відстані системи в процесі охолодження задовільняють нерівностям $t_{y_t} \ll t_{exp}, t_{y_l} \ll t_{exp}$, та $t_{rel} \approx t_{exp}$, $t_{y_l}, t_{y_t} \leq t_{loc}$ і завжди виконуються, оскільки $t_{y_l}, t_{y_t} \approx 10^{-12} c$ [11]. Враховуючи наведені вище оцінки, можемо наближено вважати

$$\frac{\mathcal{F} h_{y_l}}{\mathcal{F} t} \approx 0, \quad \frac{\mathcal{F} h_{y_t}}{\mathcal{F} t} \approx 0, \quad \frac{\partial T}{\partial t} \approx 0.$$

Це дозволяє скоротити число параметрів порядку:

$$h_{y_l} \approx - \left(\frac{a_{23} a_{13} - a_{12} a_{23}}{a_{22} a_{33} - a_{23}^2} \right) h,$$

$$h_{y_t} \approx - \left(\frac{a_{13} a_{22} - a_{12} a_{23}}{a_{23}^2 - a_{33} a_{22}} \right) h, \quad T \approx \frac{T_{TS}}{\frac{a_T}{L_C^2} + a_h} \quad \text{і}$$

розглядати температурне поле, поля деформацій та зсуву атомів самоузгодженими з полем розподілу по м'яких атомних конфігураціях та записати (7) у вигляді:

$$g_1 \frac{\mathcal{F} h}{\mathcal{F} t} = -a_0 h - c h^2 - b h^3, \quad a_0 = - \left(a_{11} - \frac{a_{12}^2}{a_{22}^2} - \frac{a_{13}^2}{a_{33}^2} \right)$$

Обмежимо у даному випадку розглядом зовнішнього керуючого параметру – швидкості охолодження: $dS_e = f(q)$. Тоді коефіцієнти розкладу є функціями температури, тиску та керуючого параметру – швидкості охолодження: $a_0 = a_0(T, P, q)$. Оскільки в стані

рівноваги $dF = 0, dS_e = 0, d^2 F > 0$ та $h = 0$, то, для виконання цього коефіцієнт $a_0(T, P, q)$ повинен бути додатнім, тобто $a_0(T, P, q) > 0$. В

нерівноважному стані $dF \neq 0$, $dS_e \leq 0$, $h \neq 0$ та $a_0(T, P, q) < 0$. Стаціонарні стани з відмінним від

нуля параметром порядку $h = \frac{-2c \pm \sqrt{4c^2 - 4a_0b}}{6b}$

реалізуються при $a_0(T, P, q) < 0$. Отже, при переході в нерівноважний стан з відмінним від нуля параметром порядку коефіцієнт розкладу $a_0(T_c, P_c, q_c) = 0$. При цьому також повинні виконуватись умови: $c(T_c, P_c, q_c) = 0$, $b(T_c, P_c, q_c) > 0$, так як при підході до точки T_c, P_c, q_c з боку рівноважного стану повинна бути позитивно визначеною формою друга похідна. Таким чином, в процесі охолодження розплаву та при переході в склоподібний стан величина $a_0(T_c, P_c, q_c)$ може бути апроксимована виразом:

$$a_0(T_c, P_c, q_c) = -\tilde{a}_0 \cdot \arctan(\ln(\tilde{q})), \tilde{q} = \frac{q - q_c}{q_c}, \quad (8)$$

яке переходить в $a_0(T_c, P_c, q_c) \approx -a_0\tilde{q}$ при $\tilde{q} \ll 1$. У (8) використовується приведена до критичної q_c швидкість, яка визначається з умови (7) і залежить від характеристик системи, зокрема характеру міжатомної взаємодії. Головний акцент в запропонованому підході зроблено на спільних рисах переходу в некристалічний стан, а саме на дослідженні впливу нерівноважності на формування неоднорідних фрактальних структур. З цією метою і розглядається приведена швидкість \tilde{q} , яка не залежить від типу хімічного зв'язку. Слід відмітити, що характер залежностей

$a_0(T, P, q)$, dS_e корелює з емпіричним співвідношенням Адама-Гібса для зміни конфігураційної ентропії:

$$\Delta S_c \approx \left(\frac{T - T_g}{T_g} \right)^b, \quad b = 0.41 \quad [7].$$

Отже, на основі співвідношень (3)–(8), ми отримуємо наступну самоузгоджену систему рівнянь відносно частки атомів у м'яких атомних

конфігураціях, середньоквадратичних зміщень D_1^{aa} та D_t^{aa} :

$$F_1(s) = -\tilde{a}_0\tilde{q}h + ch^2 + bh^3, \quad F_2(y_l) = \frac{hy_l}{ty_l}, \quad F_3(y_t) = \frac{hy_t}{ty_t} \quad (9)$$

Тут функції $F_1(s)$, $F_2(y_l)$, $F_3(y_t)$ визначається згідно рівнянь (3). Дана самоузгоджена система рівнянь (9) дає можливість дослідити динамічну стійкість та температурну поведінку системи при нерівноважних ($q \neq 0$) фазових перетвореннях, використовуючи результати розрахунку, які отримані для рівноважних перетворень ($q = 0$) [12].

Розв'язок отриманої системи рівнянь (9) проведено чисельно з використанням ітераційної процедури [11] в середовищі Delphi. Результати розрахунку температурної залежності частки атомів у м'яких атомних конфігураціях у випадку різних швидкостей охолодження, приведених середньоквадратичних зміщень атомів вздовж зв'язку y_l та нецентральної взаємодії y_t у випадку різних швидкостей охолодження представлено в наступній статті.

Висновки

На основі аналізу літературних першоджерел з дослідження некристалічних матеріалів та процесу переходу в некристалічний стан проаналізовано моделі некристалічних тіл, їх будову та вплив технологічних факторів. Обґрунтовано можливість фрактального підходу до формування некристалічних тіл, отриманих через процеси самоорганізації. Показано опис фрактальної структури з використанням системи нелінійних динамічних рівнянь, яка враховує потік від'ємної ентропії з оточуючого зовнішнього середовища.

- [1] Н.Н. Боголюбов (мл.), Б.И. Садовников, Некоторые вопросы статистической механики (Высшая школа, 1975).
- [2] Д.Н. Зубарев, Итоги науки и техники 15, 131, (1980).
- [3] Г. Хакен, Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам. Пер. с англ. (Мир, 1991).
- [4] И. Пригожин, И. Стенгерс, Время, хаос, квант: Пер. с англ. (Прогресс, 1999).
- [5] М.І. Мар'ян, Н.В. Юркович, Науковий Вісник УжНУ. Серія Фізика 36, 17 (2014).
- [6] А. Фельц, Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с англ. (Мир, 1986).
- [7] С.А. Дембовский, Е.А. Чечеткина, Стеклообразование (Наука, 1990).
- [8] Н. Haken, Information and Self-Organization (Berlin-Heidelberg-Stuttgart: Springer-Verlag, 1999).
- [9] А.И. Олемской, А.В. Хоменко, Журнал технической физики 70(6), 6 (2000).

- [10] M. Mar'yan, M. Kurik, A. Kikineshy, L.M. Watson, A. Szasz, Mater. Sci. Eng. 7, 321 (1999).
[11] M.I. Mar'yan, A.A. Kikineshy, A. Szasz, Физика и химия твердого тела 2(4), 585 (2001).
[12] M. Mar'yan, A. Szasz, P. Szendro, A. Kikineshy, Journal of Non-Crystalline Solids 351(2), 189 (2005).

M.I. Mar'yan, N.V. Yurkovych

Self-Organising Processes and Fractal Approach to the Formation of Non-Crystalline States

Uzhgorod National University, Voloshina str. 54, Uzhgorod, Ukraine, 88000, e-mail: mmaryan@rambler.ru

Shows a description of the fractal structure to the non-crystalline state using the system non-linear dynamic equations, which takes into account the flow of negative entropy of the surrounding environment and the fraction of atoms in soft configuratons. Based on the investigation for the study of non-crystalline materials and the transition to non-crystalline state of the possibility fractal approach to describe them.

Keywords: non-crystalline state, synergetic effects, self-organising proceses, fractal, dynamical instability, mean-square displacements of atoms, self-consistent consideration.

R.R. Levitskii¹, I.R. Zachek², A.P. Moina¹, A.S. Vdovych¹

Piezoelectric Resonance in KH_2PO_4 Type Crystals Revisited

¹*Institute for Condensed Matter Physics, 1 Svientsitskii str., 79011 L'viv, Ukraine*

²*Lviv Polytechnic National University, 12 Bandery str., 79013, L'viv, Ukraine*

Within the framework of proton model with taking into account the piezoelectric interaction with the shear strain e_6 , a dynamic dielectric response of KH_2PO_4 family ferroelectrics and antiferroelectrics is considered.

Piezoelectric resonance frequencies of rectangular thin plates of the crystals cut in the (001) plane (0° Z-cut) are calculated, which are found to be in a good agreement with experiment.

Keywords: ferroelectrics, KH_2PO_4 , piezoelectric resonance.

Стаття поступила до редакції 27.02.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Introduction

In our previous papers [1,2] we explored the dynamic dielectric response of square thin plates cut from the KH_2PO_4 family crystals in the planes (001), perpendicular to the axis of spontaneous polarization. Using the modification of the proton ordering model [3] that includes the piezoelectric coupling with the shear strain e_6 , within the framework of the Glauber approach [4] and the four-particle cluster approximation, we obtained expressions for the dynamic dielectric permittivity of the crystals, which took into account the dynamics of the shear strain e_6 . In the low-frequency limit these expressions coincided with the static permittivities of mechanically free crystals, whereas in the microwave region they coincided with the dynamic permittivities of clamped crystals, exhibiting a relaxational dispersion.

In the intermediate region, the obtained permittivities had numerous peaks associated with the piezoelectric resonances. However, while solving the partial differential equations for the strain in [1,2], the boundary conditions were not set correctly. Instead of demanding that the entire edges of the plate were mechanically free, we considered the plate free only at its vertices. It resulted in the underestimated values of the resonant frequencies. In the present paper we shall correct these errors.

We shall not repeat here the details of the previous calculations, which were correct. The system Hamiltonians, most of the used notations, as well as derivation of the dynamic dielectric permittivities of clamped crystal (the pseudospin subsystem dynamics),

can be found in [1,2].

I. Dynamic permittivity of KH_2PO_4 type crystals

We shall consider shear mode vibrations of a thin $L_x \times L_y$ rectangular plate of a KH_2PO_4 crystal, cut in the (001) plane, with the edges along [100] and [010] (0° Z-cut). The vibrations are induced by time-dependent electric field $E_{3t} = E_3 e^{i\omega t}$. In the ferroelectric phase this field, in addition to the shear strain e_6 , induces also the diagonal components of the strain tensor e_i , but for the sake of simplicity we shall neglect them.

Dynamics of pseudospin subsystem will be considered in the spirit of the stochastic Glauber model [4], using the four-particle cluster approximation. The system of equations for the time-dependent deuteron (pseudospin) distribution functions is

$$-a \frac{d}{dt} \langle \prod_f s_{qf} \rangle = \sum_{f'} \langle \prod_f s_{qf} \left[1 - s_{qf'} \tanh \frac{1}{2} b e_{qf'}^z(t) \right] \rangle, \quad (1)$$

where $e_{qf'}^z(t)$ is the local field acting on the f' th deuteron in the q th cell, which can be found from the system Hamiltonian (see [1]); a is the parameter setting the time scale of the dynamic processes in the pseudospin subsystem.

Taking into account the symmetry of the distribution functions

$$\begin{aligned}
 h^{(1)} &= \langle s_{q1} \rangle = \langle s_{q2} \rangle = \langle s_{q3} \rangle = \langle s_{q4} \rangle, \\
 h^{(3)} &= \langle s_{q1} s_{q2} s_{q3} \rangle = \langle s_{q1} s_{q3} s_{q4} \rangle = \\
 &= \langle s_{q1} s_{q2} s_{q4} \rangle = \langle s_{q2} s_{q3} s_{q4} \rangle, \\
 h_1^{(2)} &= \langle s_{q2} s_{q3} \rangle = \langle s_{q1} s_{q4} \rangle, \quad h_2^{(2)} = \langle s_{q1} s_{q2} \rangle = \langle s_{q3} s_{q4} \rangle, \\
 h_3^{(2)} &= \langle s_{q1} s_{q3} \rangle = \langle s_{q2} s_{q4} \rangle,
 \end{aligned} \tag{2}$$

from (1) we obtain for them a closed system of equations

$$\mathbf{a} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} h^{(1)} \\ h^{(3)} \\ h_1^{(2)} \\ h_2^{(2)} \\ h_3^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{c}_{11} & \bar{c}_{12} & \bar{c}_{13} & \bar{c}_{14} & \bar{c}_{15} \\ \bar{c}_{21} & \bar{c}_{22} & \bar{c}_{23} & \bar{c}_{24} & \bar{c}_{25} \\ \bar{c}_{31} & \bar{c}_{32} & \bar{c}_{33} & \bar{c}_{34} & \bar{c}_{35} \\ \bar{c}_{41} & \bar{c}_{42} & \bar{c}_{43} & \bar{c}_{44} & \bar{c}_{45} \\ \bar{c}_{51} & \bar{c}_{52} & \bar{c}_{53} & \bar{c}_{54} & \bar{c}_{55} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h^{(1)} \\ h^{(3)} \\ h_1^{(2)} \\ h_2^{(2)} \\ h_3^{(2)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bar{c}_1 \\ \bar{c}_2 \\ \bar{c}_3 \\ \bar{c}_4 \\ \bar{c}_5 \end{pmatrix} \tag{3}$$

The used here notations can be found in [1]. Dynamics of the deformational processes is described using classical Newtonian equations of motion of an elementary volume, which for the relevant to our system displacements u_1 and u_2 ($\mathbf{e}_6 = \frac{\partial u_1}{\partial y} + \frac{\partial u_2}{\partial x}$) read

$$\mathbf{r} \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{\partial s_6}{\partial y}, \quad \mathbf{r} \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = \frac{\partial s_6}{\partial x}. \tag{4}$$

Here \mathbf{r} is the crystal density, s_6 is the mechanical shear stress, which, being the function of $h^{(1)}$, E_3 , and \mathbf{e}_6 , is found from the constitutive equations derived in [1].

At small deviations from the equilibrium we can separate in the systems (3) and (4) the static and time-dependent parts, presenting the dynamic variables $h^{(1)}$, $h^{(3)}$, $h_i^{(2)}$, \mathbf{e}_6 , $u_{1,2}$ as sums of the equilibrium values and of their fluctuational deviations, while the fluctuational parts are assumed to be in the form of harmonic waves

$$\begin{aligned}
 h^{(1)} &= \mathbf{H}^{(1)} + h^{(1)}(x, y) e^{i\omega t}, \\
 h^{(3)} &= \mathbf{H}^{(3)} + h^{(3)}(x, y) e^{i\omega t}.
 \end{aligned}$$

The fluctuational part of (3) is then reduced to the system of linear first-order differential equations with constant coefficients, solving which we get

$$\begin{aligned}
 h^{(1)}(x, y) &= \frac{b m_3}{2} F^{(1)}(\mathbf{a}\omega) E_3 + \\
 &[-b y_6 F^{(1)}(\mathbf{a}\omega) + b d_{s6} F_s^{(1)}(\mathbf{a}\omega) - \\
 &- b d_{a6} F_a^{(1)}(\mathbf{a}\omega) + b d_{16} F_1^{(1)}(\mathbf{a}\omega)] \mathbf{e}_6(x, y),
 \end{aligned} \tag{5}$$

the notations introduced here can be found in [1].

Substituting (5) into Eqs. (4), we obtain

$$\frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} + k_6^2 u_1 = 0, \quad \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} + k_6^2 u_2 = 0, \tag{6}$$

where k_6 is the wavevector

$$k_6 = \frac{w \sqrt{\mathbf{r}}}{\sqrt{c_{66}^E(\mathbf{a}\omega)}}, \tag{7}$$

and

$$\begin{aligned}
 c_{66}^E(\mathbf{a}\omega) &= c_{66}^{E0} + \frac{4by_6}{uD_6} f_6 + \\
 &+ \frac{2b}{uD_6^2} (-d_{s6} M_{s6} + d_{16} M_{16} + d_{a6} M_{a6})^2 + \\
 &+ \frac{4by_6}{u} [-y_6 F^{(1)}(\mathbf{a}\omega) + d_{s6} F_s^{(1)}(\mathbf{a}\omega) + \\
 &+ d_{16} F_1^{(1)}(\mathbf{a}\omega) - d_{a6} F_a^{(1)}(\mathbf{a}\omega)] - \\
 &- \frac{4f_3 f_6}{uD_6} b [-y_6 F^{(1)}(\mathbf{a}\omega) + d_{s6} F_s^{(1)}(\mathbf{a}\omega) + \\
 &+ d_{16} F_1^{(1)}(\mathbf{a}\omega) - d_{a6} F_a^{(1)}(\mathbf{a}\omega)] - \\
 &- \frac{2b}{uD_6} [d_{s6}^2 \cosh(2\% + b d_{s6} \theta_6^0) + \\
 &+ 4b d_{16}^2 \cosh(\% - b d_{16} \theta_6^0) + d_{a6}^2 2a \cosh b d_{a6} \theta_6^0].
 \end{aligned} \tag{8}$$

Differentiating the first and second equations of (6) with respect to y and x , correspondingly, remembering that we neglect the diagonal strains $\mathbf{e}_1 = \partial u_1 / \partial x$ and $\mathbf{e}_2 = \partial u_1 / \partial y$, and adding the two obtained equations, we arrive at the single equation for the strain \mathbf{e}_6

$$\frac{\partial^2 \mathbf{e}_6(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{e}_6(x, y)}{\partial y^2} + k_6^2 \mathbf{e}_6(x, y) = 0. \tag{9}$$

Boundary conditions for $\mathbf{e}_6(x, y)$ follow from the assumption that the crystal is simply supported, that is, it is traction free at its edges (at $x=0$, $x=L_x$, $y=0$, $y=L_y$, to be denoted as Σ)

$$\mathbf{s}_6|_{\Sigma} = 0. \tag{10}$$

In our previous consideration [1] this condition was fulfilled at the corners of the crystal plate only, but not along all its edges. Substituting (10) into the constitutive relations, we obtain the explicit boundary conditions for the strains in the following form

$$\mathbf{e}_6|_{\Sigma} \equiv \mathbf{e}_{i0} = \frac{e_{36}(\mathbf{a}\omega)}{c_{66}^E(\mathbf{a}\omega)} E_3, \tag{11}$$

where

$$\begin{aligned}
 e_{36}(\mathbf{a}\omega) &= e_{36}^0 + \frac{b m_3}{u} [-y_6 F^{(1)}(\mathbf{a}\omega) + \\
 &+ d_{s6} F_s^{(1)}(\mathbf{a}\omega) + d_{16} F_1^{(1)}(\mathbf{a}\omega) - d_{a6} F_a^{(1)}(\mathbf{a}\omega)].
 \end{aligned} \tag{12}$$

Solution of (7) with the boundary conditions (11) is

$$\begin{aligned}
 \mathbf{e}_6(x, y) &= \mathbf{e}_{60} + \\
 &+ \mathbf{e}_{60} \sum_{k,l=0}^{\infty} \frac{16}{(2k+1)(2l+1)p^2} \frac{w^2}{(w_{kl}^0)^2 - w^2} \times \\
 &\times \sin \frac{p(2k+1)x}{L_x} \sin \frac{p(2l+1)y}{L_y},
 \end{aligned} \tag{13}$$

with w_{kl}^0 given by

$$w_{kl}^0 = \sqrt{\frac{c_{66}^E(w_{kl}^0) p^2}{\mathbf{r}} \left[\frac{(2k+1)^2}{L_x^2} + \frac{(2l+1)^2}{L_y^2} \right]}. \tag{14}$$

Using the expression, relating polarization P_3 to the order parameter $h^{(1)}$ and strain \mathbf{e}_6 (see [1]), we find that

$$P_3(x, y, t) = P_3(x, y)e^{i\omega t},$$

$$P_3(x, y) = e_{36}(a\omega)e_6(x, y) + c_{33}^e(a\omega)E_3,$$

where

$$c_{33}^e(a\omega) = c_{33}^{e0} + \frac{bm_3^2}{2u} F^{(1)}(a\omega) \quad (16)$$

is the dynamic dielectric susceptibility of a clamped crystal.

Now we can calculate the dynamic dielectric susceptibility of a free crystal $c_{33}^s(a\omega)$ as

$$c_{33}^s(\omega) = \frac{1}{L_x L_y} \frac{\partial}{\partial E_3} \int_0^{L_x} dx \int_0^{L_y} dy P_3(x, y), \quad (17)$$

obtaining

$$c_{33}^s(\omega) = c_{33}^e(a\omega) + R_6(\omega) \frac{e_{36}^2(a\omega)}{c_{66}^E(a\omega)}, \quad (18)$$

where

$$R_6(\omega) = 1 + \sum_{k,l=0}^{\infty} \frac{64}{(2k+1)^2(2l+1)^2 p^4} \frac{\omega^2}{(\omega_{kl}^0)^2 - \omega^2}.$$

In the static and the high frequency limits from (18) we obtain the static susceptibility of a free crystal [3] and the dynamic susceptibility of a mechanically clamped crystal, exhibiting relaxational dispersion in the microwave region. Thus, eq. (18) explicitly describes the effect of crystal clamping by high-frequency electric field.

In the intermediate frequency region, the susceptibility has a resonance dispersion with numerous peaks at frequencies where $\text{Re}[R_6(\omega)] \rightarrow \infty$. Frequency variation of $c_{66}^E(a\omega)$ is perceptible only in the region of the microwave dispersion of the dielectric susceptibility. Below this region it is practically frequency independent and coincides with the static elastic constant c_{66}^{E0} . Since the resonance frequencies are expected to be in the $10^4 - 10^7$ Hz range, depending on temperature and

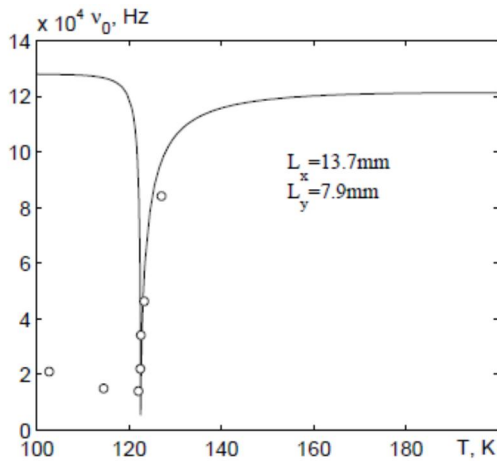


Figure 1. The first resonance frequency $n_0 = \omega_{00}^0 / 2p$ of a rectangular 0° Z-cut of a KH_2PO_4 crystal. Symbols are experimental points taken from [6]. Line: the present theory.

sample dimensions, the equation for the resonance frequencies (14) is reduced to an explicit expression by putting in it $c_{66}^E(a\omega) \rightarrow c_{66}^{E0}$.

Comparing (14) to the expression obtained previously [1] for a square $L \times L$ plate cut in the (001) plane

$$\omega_k = \frac{p(2k+1)}{L} \sqrt{\frac{c_{66}^E(\omega_k)}{r}},$$

we can see that the incorrectly set boundary conditions [1] led to the first resonance frequency, being $\sqrt{2}$ times smaller than the one given by (14). However, the low and high frequency limits of the susceptibility calculated in [1] (the static value and the clamped values with the relaxational dispersion in the microwave region) were correct.

The used values of the model parameters can be found in [1]. As one can see, in the paraelectric phase the first resonance frequency of a rectangular 0° Z-cut of a KH_2PO_4 crystal, calculated from (14), accords well with experimental data. The discrepancy between the theory and experiment in the ferroelectric phase is obviously caused by the contributions of the domain effects into the elastic constant of the crystal, which are not considered in the present model. Note that the first resonant frequency has a sharp minimum at the transition point, owing to the similar behavior of the elastic constant c_{66}^E .

II. Resonant frequencies of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ type crystals

We consider vibrations of a 0° Z-cut of an antiferroelectric $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ type crystal, produced by an external time-dependent electric field $E_{3t} = E_3 e^{i\omega t}$. Taking into account the system Hamiltonian, the symmetry of the proton distribution functions for the case of antiferroelectric ordering [2,5], and following the procedure, described in the previous section, we obtain an expression for the dynamic dielectric permittivity of a free crystal, which is formally the same as for the case of ferroelectric ordering (18). However, the elastic constant is different

$$c_{66}^E(a\omega) = c_{66}^{E0} + \frac{4by_6}{uD} [-2y_6 F^{(1)}(a\omega) + d_{s6} F_s^{(1)}(a\omega) + d_{16} F_1^{(1)}(a\omega) - d_{a6} F_a^{(1)}(a\omega)] - \frac{4f_c^h f_6}{uD} b [-2y_6 F^{(1)}(a\omega) + d_{s6} F_s^{(1)}(a\omega) + d_{16} F_1^{(1)}(a\omega) - d_{a6} F_a^{(1)}(a\omega)] + \frac{4by_6}{uD} f_6 - \frac{2b}{uD} [d_{s6}^2 a + d_{16}^2 4b + d_{a6}^2 (1 + \cosh 2\eta)]. \quad (20)$$

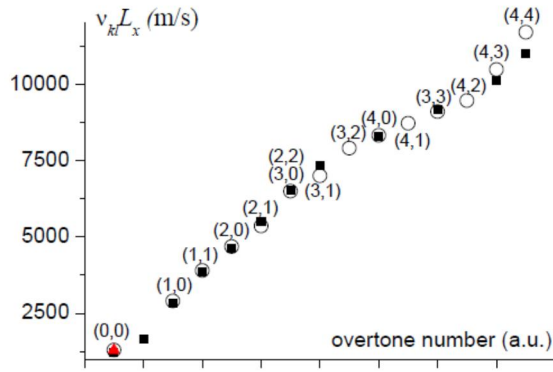


Figure 2. The frequency constants $n_{kl}L_x = L_x w_{kl}^0 / 2p$ of a square 0° Z-cut of a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ crystal. $\blacksquare, \blacktriangle$: experimental points taken from [7] and [8]. \circ : the present theory. Numbers in parentheses are the (k, l) values.

Just like in the case of KH_2PO_4 type crystals, it does not have any perceptible frequency variation in the piezoelectric resonance region and coincides with the static constant c_{66}^E . On the other hand, in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ the elastic constant c_{66}^E does not exhibit any anomalous behavior in the transition region and is about $6 \cdot 10^{11}$ N/m² between $T_N = 148$ K and 300 K [5].

The expressions for the piezoelectric coefficient $e_{36}(aw)$, dynamic dielectric susceptibility of a clamped crystal c_{33}^e , the function $R_6(w)$, and the equation for the resonant frequencies are the same as in the case of a ferroelectric KH_2PO_4 type crystals: (12), (16), (19), and (14), respectively. However, the functions $F^{(l)}(w)$ and other auxiliary quantities used in these formulae as well as in (20) differ from those from the previous section and can be found in [2,5].

In fig. 2 we compare the calculated frequency constants (the resonant frequencies multiplied by the sample edge length $L_x w_{kl}^0$; the size-independent quantity) of a square 0° Z-cut of a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ crystal to the available experimental data. As one can see, a very good agreement is obtained. The fitting procedure and values of the model parameters were given in [2,5].

Conclusions

Within the proton ordering model with taking into

account the shear strain e_6 we explored a dynamic response of ferroelectric and antiferroelectric crystals of the KH_2PO_4 family to an external harmonic electric field E_3 . Dynamics of the pseudospin subsystem is described within the stochastic Glauber approach. Dynamics of the strain e_6 is obtained from the Newtonian equations of motion of an elementary volume, with taking into account the relations between the order parameter of the pseudospin subsystem and the strain. Corrected expressions for the piezoelectric resonance frequencies of simply supported rectangular 0° Z-cuts of these crystals are obtained. They are shown to yield a good quantitative agreement with experimental data for KH_2PO_4 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ crystals.

The ultimate goal of the present studies will be to generalize the obtained expression for the dynamic permittivity to the case of the $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{PO}_4$ type proton glasses, in order to explore their dynamic dielectric response. It is known [9,10] that, just like their pure constituents, these mixed systems are piezoelectric, and their dynamic dielectric permittivity has a piezoelectric resonance dispersion. As our preliminary calculations show, the experimentally obtained resonant frequencies of such mixed crystals [11] are well described by the obtained here expression for the resonant frequencies, provided that the corresponding elastic constant c_{66}^E of such a system is known.

Acknowledgement

The authors acknowledge support from the State Foundation for Fundamental Studies of Ukraine, Projects "The phase transitions and physical properties of the KH_2PO_4 - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ systems with competing ferroelectric and antiferroelectric interactions" No. F40.2/099 and "Electromechanical nonlinearity of mixed ferro-antiferroelectric crystals of dihydrogen phosphate family" No F53.2/070.

Levitskii R.R. – доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник.
Zachek I.R. – доктор фізико-математичних наук, професор.
Moina A.P. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Vdovych A.S. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник.

- [1] R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina, A.S. Vdovych, *Condens. Matter Phys.*, 11, 555, (2008).
- [2] R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina, A.S. Vdovych, *Condens. Matter Phys.*, 12, 275, (2009).
- [3] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina, *Phys. Rev. B*, 62, 6198, (2000).
- [4] J. Glauber, *J. Math. Phys.*, 4, 294, (1963).
- [5] R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.S. Vdovych, Preprint of the Institute for Condensed Matter Physics, ICMP-08-19U, Lviv, 2008 (in Ukrainian).

- [6] E. Nakamura E., K. Kuramoto, J. Phys. Soc. Japan, 57, 2182, (1988).
- [7] D.J.A. Gainon, H.Jaffe, T.R. Sliker, J. Appl. Phys., 35, 1166, (1964).
- [8] R. Bechmann, Proc. Phys. Soc. B, 64, 323, (1951).
- [9] C.-S. Tu, V.H. Schmidt, A.A.Saleh, Phys. Rev. B, 48, 12483, (1993).
- [10] De-Gao Zhong, Bing Teng, Zheng-He Yu, Xiao-Hui Ge, Fei You, Hui Xu, Shi-Ming Zhang, Yue-Juan Yu, and Jiangtao Ma, Cryst. Res. Technol., 45, 1127, (2010).
- [11] Z. Trybula, private communication.

Р.Р.Левицкий¹, І.Р.Зачек², А.П. Моїна¹, А.С. Вдович¹

П'єзоелектричний резонанс в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4

¹Інститут фізики конденсованих систем, вул. Свенціцького,1, 79011, Львів, Україна

²Національний університет "Львівська політехніка", вул. Бандери,12, 79013, Львів, Україна

В рамках моделі протонного впорядкування з урахуванням п'єзоелектричного зв'язку зі зсувною деформацією e_6 досліджено діелектричний відгук сегнетоелектриків та антисегнетоелектриків сім'ї KN_2PO_4 . Розраховані частоти п'єзоелектричного резонансу прямокутних тонких пластин таких кристалів, вирізаних в площині (001) (0^0Z -перерізи) добре узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: сегнетоелектрики, KN_2PO_4 , п'єзоелектричний резонанс.

Г.П. Гайдар¹, П.І. Баранський²

Визначення ступеня однорідності кристалів n-Ge за даними вимірів магнітоопору в класично слабких магнітних полях

¹Інститут ядерних досліджень НАН України, пр. Науки, 47, Київ, 03680, Україна, e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua

²Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 45, Київ, 03028, Україна

У широкому інтервалі значень питомого опору $0,0212 \leq r \leq 35$ Ом·см на кристалах n-Ge відомої кристалографічної орієнтації експериментально підтверджено передбачуване теорією співвідношення

$$M_{110}^{110} \equiv M_{110} = \frac{1}{2} M_{100}^{100} \equiv \frac{1}{2} M_{100}. \text{ Запропоновано використовувати експериментально вимірювані}$$

відхилення від співвідношення $M_{110} = \frac{1}{2} M_{100}$, які пов'язані з неоднорідністю кристалів, для якісної оцінки ступеня неоднорідності у просторовому розподілі легуючих домішок у досліджуваних зразках.

Ключові слова: германій, ступінь однорідності, питомий опір, магнітне поле, магнітоопір.

Стаття поступила до редакції 27.11.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

Багатодолинні напівпровідники (такі як германій і кремній) упродовж тривалого часу були і на сьогодні залишаються основними матеріалами для виробництва електронних приладів різноманітного призначення. Так, германій широко застосовується в оптичних приладах ІЧ діапазону. На основі кремнію створюються надвеликі і надшвидкі інтегральні схеми, нові елементи мікроелектроніки тощо [1, 2]. Застосування приладів, виготовлених на основі монокристалів германію і кремнію, в екстремальних умовах (зокрема в умовах потужних радіаційних полів, значних механічних навантажень, швидкозмінних температурних режимів) вимагає докладного вивчення властивостей цих матеріалів [3].

У реальних кристалах існування неоднорідностей за електричними, оптичними та іншими характеристиками зумовлюється наявністю в об'ємі напівпровідників домішкових атомів (які, по суті, є дефектами в кристалі) та нерівномірністю їх розподілу. Домішкові атоми вводяться в об'єм зливків чи шарів на різних стадіях їхнього росту, щоб цілеспрямовано змінювати їх питомий опір та формувати потрібні структури. Проблема керування фізичними властивостями напівпровідників шляхом різних обробок є особливо актуальною у зв'язку з появою нових технологічних матеріалів і приладів, виготовлених на їх основі [4, 5].

У міру того, як розвивалася сучасна твердотільна

електроніка, вимоги щодо однорідності та досконалості напівпровідникових кристалів постійно зростали. Це зумовлено необхідністю використовувати, наприклад, монокристалічний кремній із заданим номіналом питомого опору, витриманим на пластині діаметром $8 \div 10$ см з точністю до кількох відсотків, для створення потужних тиристорів, великих і надвеликих інтегральних схем, детекторів ядерних випромінювань тощо. Оскільки подібні пристрої займають всю площу пластини, то, на відміну від способів виготовлення дискретних приладів (діодів, транзисторів та ін.), наявність навіть невеликої неякісної ділянки робить всю пластину непридатною. Тому досить гостро поставала проблема визначення ступеня однорідності напівпровідників. Дослідження магнітоопору, який виявляє підвищену чутливість до наявності неоднорідностей в напівпровідниках, певною мірою може сприяти вирішенню зазначеної проблеми.

Ефект магнітоопору – це зміна питомого опору напівпровідника при розміщенні його у магнітному полі. Розрізняють поздовжній і поперечний магнітоопір: у першому випадку напрям струму \vec{j} колінеарний напрямку вектора магнітного поля \vec{H} , а в другому випадку – ці вектори взаємно перпендикулярні.

У рамках найпростіших уявлень щодо руху носіїв струму в напівпровідниках, коли припускається рівність швидкостей u і довжин вільного пробігу l у

всіх носіїв, ні поперечне, ні, тим більш, поздовжнє магнітне поле не повинні були б викликати зміни питомого опору r .

У випадку металів припущення щодо рівності швидкостей електронів u виконується лише приблизно. Що стосується ізоенергетичних поверхонь, то вони навіть у найпростіших металах не є сферично симетричними. У напівпровідниках же до анізотропії цього типу приєднується ще й суттєвий розкид за швидкостями (як основа для виникнення магнітоопору). Цим і пояснюється той факт, що на напівпровідникових кристалах магнітоопір легко спостерігається.

Існує низка факторів, які суттєво впливають на магнітоопір кристалів:

- структура ізоенергетичних поверхонь;
- процеси розсіяння;
- наявність двох (і більше) типів носіїв струму з різними властивостями може приводити до відмінного від нуля магнітоопору навіть якщо час релаксації t не залежить від енергії;

– відношення довжини зразка до його ширини (геометрія зразка). У двох граничних випадках (у випадку нескінченно довгого або ж нескінченно широкого зразка) формули для магнітоопору мають простий вигляд і зручні для практичного застосування;

– властивості (і розміри) контактів можуть приводити до суттєвих викривлень ліній струму у зразках і помітно впливати на результати вимірювань;

– одним із найважливіших факторів, які впливають на магнітоопір у напівпровідниках, є ступінь однорідності кристалів. Саме цьому пункту буде приділена нижче особлива увага.

I. Деякі особливості магнітоопору в реальних кристалах

Теорію магнітоопору, застосовану до напівпровідників, уперше було наведено в роботах J.W. Harding (1933 р.). Ефект розглядався при використанні больцманівського розподілу електронів за швидкостями. При цьому виявилось, що в області слабких магнітних полів ($(mH)/c \ll 1$) магнітоопір повинен зростати квадратично з H , у той час як в області сильних полів ($(mH)/c \gg 1$) –

виходив на насичення, причому $\lim_{H \rightarrow \infty} \frac{\Delta r_{\perp}}{r_0} = 0,12$.

Дещо пізніше теорію було узагальнено на випадок довільної орієнтації магнітного і електричного полів, причому залежність довжини вільного пробігу l від енергії не розглядалася.

У припущенні, що

- електрони ведуть себе як вільні частинки, хоча їх ефективна маса і може відрізнятись від m_0 ;
- розсіяння носіїв струму не є строго ізотропним, але має кубічну симетрію у просторі хвильових векторів;

– для заданого напрямку середня довжина вільного пробігу не залежить від енергії;

– електрони підлягають статистиці Больцмана;

– магнітне поле досить слабе, що дозволяє обмежуватися тільки квадратними членами для опору, Зейтц [6] одержав наступний вираз, який описує зв'язок електричного поля \vec{E} зі струмом \vec{j} для координатних осей, що співпадають з осями кубічного кристала:

$$\vec{j} = s_0 \vec{E} + a \vec{E} \times \vec{H} + b \vec{E} H^2 + g \vec{H} (\vec{E} \cdot \vec{H}) + d T \vec{E} \quad (1)$$

$$\text{де } T = \begin{vmatrix} H_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & H_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & H_3^2 \end{vmatrix} \quad \text{– тензор магнітного}$$

поля, s_0 , a , b , g , d – константи досліджуваного матеріалу; s_0 – електропровідність; a – звичайний коефіцієнт Холла в наближенні, коли струм лінійно змінюється з магнітним полем. Параметр d зникає в ізотропному середовищі, його ж наявність відображає відмінність того, що відбувається в кубічному кристалі і в ізотропному середовищі.

Однак, для практичних потреб більш зручним є вираз

$$\vec{E} = r_0 \vec{j} + R_H \vec{j} \times \vec{H} + r_0 \left[b H^2 \vec{j} + c \vec{H} (\vec{j} \cdot \vec{H}) + d T \vec{j} \right] \quad (2)$$

де r_0 – питомий опір зразка при $H=0$; R_H – коефіцієнт Холла; b , c , d – коефіцієнти Зейтца, за допомогою яких описують зміну питомого опору в кубічному кристалі в слабкому магнітному полі. На основі рівняння (2) зміну опору з ростом напруженості магнітного поля H від 0 до H можна записати у наступному вигляді:

$$\frac{\Delta r}{r_0 H^2} = \frac{(\vec{E} - \vec{E}_{H=0}) \cdot \vec{j}}{(\vec{E}_{H=0} \cdot \vec{j})} = b + c \frac{(\vec{j} \cdot \vec{H})}{j^2 H^2} + d \frac{j_1^2 H_1^2 + j_2^2 H_2^2 + j_3^2 H_3^2}{j^2 H^2} \quad (3)$$

Вираз (3) можна легко спростити. Якщо позначити направляючі косинуси для \vec{j} і для \vec{H} через l_1 , l_2 , l_3 та h_1 , h_2 , h_3 відповідно, тоді

одержимо:

$$\frac{\Delta r}{r_0 H^2} = b + c \left(\sum_{i=1}^3 (l_i h_i) \right)^2 + d \sum_{i=1}^3 l_i^2 h_i^2, \quad (4)$$

де $i = 1, 2, 3$.

Зрозуміло, що як коефіцієнти s_0, a, b, g і d , так і коефіцієнти r_0, R_H, b, c і d можна обчислити лише після того, коли будуть прийняті конкретні припущення щодо залежностей від хвильового вектора енергії $e(\vec{k})$ та часу релаксації $t(\vec{k})$.

У роботі [7] було отримано аналогічні вирази, придатні для використання й у випадку, коли ізоенергетичні поверхні мають вигляд еліпсоїдів обертання, а також обраховано магнітоопір і ефект Холла для декількох конкретних випадків, а саме:

- а) ізоенергетичні еліпсоїди орієнтовані вздовж кристалографічного напрямку [111], і
- б) їх поздовжня вісь співпадає з напрямком [100].

$$\frac{\Delta r}{r_0 H^2} \left. \begin{array}{l} \vec{H} \parallel [100] \\ \vec{j} \parallel [100] \end{array} \right\} \equiv M_{100} \equiv M_{100}^{100} = b + c + d;$$

$$M_{110}^{1\bar{1}0} = b + \frac{1}{2}d; \quad M_{100}^{010} = b; \quad M_{110}^{001} = b$$

Хоча зазначені автори і приймали спеціальну форму залежності часу релаксації від енергії, однак одержані ними вирази дещо пізніше були узагальнені також для випадку довільного вигляду залежності $t(\vec{k})$ і навіть для тензорного вигляду t .

Прийнявши позначення лівої частини рівняння (4) у вигляді $M = \frac{\Delta r}{r_0 H^2}$ (де $M = \frac{\Delta r}{r_0}$ –

магнітоопір зразка), у роботах [8, 9] для n-Ge були знайдені співвідношення симетрії в наступному вигляді

$$\left. \begin{array}{l} \vec{H} \parallel [110] \\ \vec{j} \parallel [110] \end{array} \right\} \equiv M_{110} \equiv M_{110}^{110} = b + c + \frac{1}{2}d \quad (5)$$

де орієнтація електричного струму \vec{j} та магнітного поля \vec{H} задається в конкретних умовах і, крім того,

$$\frac{b+c+d}{b+(R_0 s_0)^2} = \frac{2(K-1)^2}{(2K+1)(K+2)}, \quad (6)$$

де $m_{\perp} = R_0 s_0$ – рухливість носіїв заряду; R_0 – екстрапольований коефіцієнт Холла, який відповідає вимірам при $H \rightarrow 0$; s_0 – електропровідність, виміряна за умови відсутності зовнішніх впливів (без магнітного поля, тиску, тощо);

$$K = \frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}} = \frac{K_m}{K_t} = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \frac{\langle t_{\perp} \rangle}{\langle t_{\parallel} \rangle} - \text{параметр анізотропії}$$

рухливості; m_{\parallel}, m_{\perp} – рухливості носіїв заряду вздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно; $K_m = m_{\parallel}/m_{\perp}$ – параметр анізотропії ефективної маси; m_{\parallel} і m_{\perp} – циклотронні ефективні маси для окремо взятого ізоенергетичного еліпсоїда вздовж великої осі і перпендикулярно до неї відповідно; $K_t = \langle t_{\parallel} \rangle / \langle t_{\perp} \rangle$ – параметр анізотропії розсіяння; t_{\parallel} і t_{\perp} – компоненти тензора часу релаксації за відсутності магнітного поля в лінійному наближенні.

Зі співвідношення (6) видно, що навіть за дослідями у слабких магнітних полях можна одержати значення параметра анізотропії.

У цитованих вище роботах було також показано, що в кристалах кубічної симетрії коефіцієнти b, c і d пов'язані між собою так званими співвідношеннями симетрії по-різному – в залежності від форми

ізоенергетичних поверхонь і їх розміщення відносно осей кристала. Ці співвідношення представлені в табл. 1.

У роботах [10, 11] феноменологічно розглянуто з єдиної точки зору можливі поперечні (по відношенню до струму \vec{j} чи градієнта температури ∇T) і поздовжні (співпадаючі за напрямком з \vec{j} чи ∇T) гальвано- і термомагнітні ефекти, що виникають в анізотропних середовищах. Записуючи тензори питомого опору r і термоерс a у вигляді сум симетричних і антисиметричних частин, автори цитованих робіт запропонували зручну для проведення експериментальних досліджень класифікацію поздовжніх (і поперечних), парних (і непарних) за магнітним полем гальваномагнітних і термомагнітних ефектів, що виникають в анізотропному середовищі при наявності \vec{j} чи ∇T . Запропонована класифікація, яка базувалася на фізичних міркуваннях, показала, що, поряд з уже відомими явищами, в анізотропних

Таблиця 1

Зв'язок коефіцієнтів Зейтца в кубічних кристалах з різним розміщенням ізоенергетичних еліпсоїдів по відношенню до осей кристала

Вигляд ізоенергетичної поверхні і її орієнтація	Співвідношення симетрії	
Сфера	$b + c = 0$	$d = 0$
Еліпсоїд [111]	$b + c = 0$	$d > 0$
-- [100]	$b + c = -d$	$d < 0$
-- [110]	$b + c = d$	$d > 0$

середовищах виникають ефекти, які раніше не досліджувалися.

Детальні числові розрахунки кінетичних коефіцієнтів, як вказували автори [10, 11], можуть виконуватися (для таких кристалів як кремній чи германій) на основі теорії анізотропного розсіяння [12], в рамках якої з необхідною послідовністю враховується не тільки анізотропія ефективної маси носіїв заряду, але також і анізотропний характер їх розсіяння.

З іншого боку, магнітоопір, як показав накопичений досвід, є одним із найбільш зручних методів для виявлення різного роду неоднорідностей у напівпровідниках. Саме визначенню ступеня однорідності (неоднорідності) розподілу легуючих домішок в об'ємі кристалів n-Ge за вимірами змін питомого опору цих кристалів при розміщенні їх у класично слабких магнітних полях і присвячена дана робота.

II. Методика вимірювань магнітоопору $\Delta r / r_0$

Для вимірювання змін питомого опору кристалів

у магнітному полі $(\frac{r_H - r_0}{r_0} \equiv M)$

використовувалася звичайна компенсаційна схема. Об'єктом дослідження були зразки n-Ge з питомим опором від $2 \cdot 10^{-2}$ до 35 Ом-см. Вирізилися зразки з бічними зондами і мали форму, представлену на рис. 1, а. За кристалографічною орієнтацією вони підрозділялися на дві групи – "А" і "В" (рис. 1, б). Магнітоопір вимірювався у магнітному полі $H = 3000$ Е при кімнатній температурі $T \approx 300$ К.

З метою мінімізації помилок, пов'язаних із залишковими негомогенностями і їх структурними недосконаlostями, виміри $\Delta r / r_0 \equiv M$ проводилися при двох напрямках струму ($\pm j$) та магнітного поля ($\pm H$).

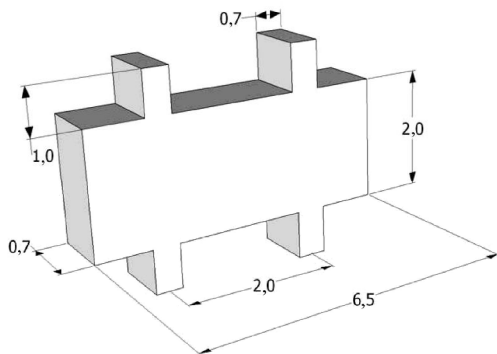


Рис. 1. а – зовнішній вигляд, форма і розміри досліджуваних зразків n-Ge; б – кристалографічна орієнтація зразків групи "А" і "В".

III. Дослідження залежності магнітоопору від внеску домішкового розсіяння

Приймаючи до уваги природу зміни питомого опору r від магнітного поля H , зрозуміло, що внесок домішкового розсіяння буде істотно впливати на величину магнітоопору M навіть в області малих значень H . У зв'язку з цим, а також сподіваючись перевірити деякі співвідношення теорії, було проведено дослідження поздовжнього магнітоопору $M_{ikl}^{mnp} = f(r)$, де нижні індекси i, k, l відповідають напрямку струму j , а верхні – m, n, p – напрямку магнітного поля H .

Оскільки у випадку n-Ge $b + c = 0$, то з перших двох співвідношень (5) матимемо:

$$M_{110}^{110} \equiv M_{110} = \frac{1}{2} M_{100}^{100} \equiv \frac{1}{2} M_{100} \quad \text{або} \\ 2M_{110} = M_{100} \quad (7)$$

Враховуючи високу чутливість магнітоопору до наявності неоднорідностей розподілу легуючої домішки в об'ємі кристалів, а також приймаючи до уваги простоту вимірів поздовжнього магнітоопору, в разі, якщо співвідношення (7) експериментально надійно підтверджуватиметься в дослідах із досить однорідними (спеціально відібраними) кристалами, тоді будь-яке порушення рівності (7) можна буде розглядати як свідчення неоднорідності відповідного кристалу. Тому метою даної роботи була експериментальна перевірка співвідношення (7) на зразках n-Ge, досить однорідних за розподілом питомого опору $r(x)$, а отже, і за розподілом легуючої домішки в об'ємі кристалів.

Результати дослідів, проведених при кімнатній температурі на кристалах n-Ge, які перекривали широкий діапазон питомого опору $0,0212 \leq r \leq 35$ Ом-см, зведені в табл. 2.

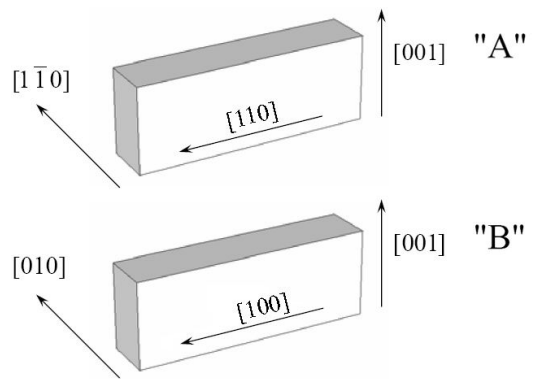


Рис. 2. Зіставлення залежностей $\Delta r / r_0 \equiv M$ для зразків n-Ge групи "А" (1) і "В" (2).

Таблиця 2

Поздовжній магнітоопір кристалів n-Ge різного рівня легування, виміряний у магнітному полі $H = 3000$ Е при $T \approx 300$ К

$r, \Omega \cdot \text{см}$	35	25	16,2	10,5	4,7	2,8	1,54	0,535	0,0212
M_{100}	0,0146	0,0128	0,01505	0,01375	0,0130	0,0133	0,0120	0,0108	0,00222
M_{110}	0,00743	0,00656	0,00755	0,00748	0,00656	0,00685	0,0062	0,00542	0,00106
$\frac{M_{100}}{M_{110}}$	1,97	1,95	1,99	1,84	1,98	1,94	1,94	2,00	2,08

Одержані результати (рис. 2) вказують на те, що у випадку n-Ge в досліджуваному діапазоні змін питомого опору співвідношення (7) експериментально підтверджується. Отже, це співвідношення можна прийняти за критерій відхилення досліджуваного кристала від однорідного в разі порушення співвідношення (7) для даного кристала.

Не слід, однак, вважати, що розкид точок по обидві сторони кривих 1 і 2 (рис. 2) потрібно повністю списувати на неоднорідність кристалів. Точки, попарно відмічені (a і a') та (b і b') на цьому рисунку, найбільш сильно відхиляються (в одну і ту ж сторону) від відповідних кривих, та все ж відношення M_{100}/M_{110} для них виявляються рівними 1,99 і 1,95 (див. табл. 2) відповідно, тобто, в межах похибок вимірів, практично дорівнюють 2. Якщо з деяких причин, наприклад, значення рухливості носіїв струму в цих зразках (які в принципі мали бути однорідними) нижчі або вищі від середніх значень m для зразків відповідних концентрацій, то це повинно було позначитися і на абсолютних значеннях вимірюваних M .

Запропонований метод оцінки ступеня неоднорідності (відхилення від однорідності) кристалів має низку переваг перед іншими методами:

не призводить до руйнації зразків, є досить простим і чутливим, особливо коли мова йде про роботу з напівпровідниками, які характеризуються високою рухливістю носіїв заряду в їх об'ємі. Окрім цього, використання вимірів магнітоопору як способу оцінки ступеня однорідності (неоднорідності) напівпровідникових кристалів можна вважати експрес-методом, що вкрай суттєво для умов напівпровідникового виробництва.

Висновки

На зразках n-Ge відомої кристалографічної орієнтації у широкому інтервалі значень питомого опору $0,0212 \leq r \leq 35$ Ом·см проведено виміри поздовжнього магнітоопору у класично слабкому магнітному полі при кімнатній температурі і експериментально підтверджено передбачуване

теорією співвідношення $M_{110} = \frac{1}{2} M_{100}$.

Запропоновано використовувати експериментально виміряні відхилення від вказаного співвідношення з метою якісної оцінки ступеня неоднорідності досліджуваних кристалів.

- [1] М.Г. Мильвидский, Известия ВУЗов. Материалы электронной техники (1), 1 (2000).
- [2] Н.Н. Герасименко, Ю.Н. Пархоменко, Кремний – материал нанoeлектроники (Техносфера, Москва, 2007).
- [3] П.І. Баранський, О.Є. Беляєв, Г.П. Гайдар, В.П. Кладько, А.В. Кучук, Проблеми діагностики реальних напівпровідникових кристалів (Наукова думка, Київ, 2014).
- [4] S. Oda, Materials Science and Engineering B 101 (1–3), 19 (2003).
- [5] J. Vanhellefont, E. Simoen, J. Electrochem. Soc. 154 (7), H572 (2007).
- [6] F. Seitz, Phys. Rev. 79 (2), 372 (1950).
- [7] V. Abeles, S. Meiboom, Phys. Rev. 95 (1), 31 (1954).
- [8] C. Goldberg, W.E. Howard, Phys. Rev. 110 (5), 1035 (1958).
- [9] П.І. Баранський, А.В. Федосов, Г.П. Гайдар, Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу (Надстир'я, Луцьк, 2000).
- [10] P.I. Baranskii, I.S. Buda, I.V. Dakhovskii, A.G. Samoilovich, phys. stat. sol. (b) 67 (1), 291 (1975).
- [11] П.И. Баранский, И.С. Буда, И.Д. Даховский, В.В. Коломoeц, Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках (Наукова думка, Киев, 1977).
- [12] А.Г. Самойлович, И.С. Буда, И.В. Даховский, ФТП 7(4), 859(1973). ДЭ 750 от 2 декабря 1972.

G.P. Gaidar¹, P.I. Baranskii²

Determination of the Degree of Homogeneity for n-Ge Crystals by Measurements of Magnetoresistance in Classically Weak Magnetic Fields

¹*Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine, 47, prospect Nauky, 03680 Kyiv, Ukraine, e-mail: gaidar@kinr.kiev.ua*

²*V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, 45, prospect Nauky, 03028 Kyiv, Ukraine*

In a wide range of values of the resistivity $0.0212 \leq r \leq 35$ Ohm-cm for n-Ge crystals with known crystallographic orientation the ratio $M_{110}^{110} \equiv M_{110} = \frac{1}{2} M_{100}^{100} \equiv \frac{1}{2} M_{100}$, which was predicted by the theory,

was experimentally confirmed. The experimentally measured deviations from the relationship $M_{110} = \frac{1}{2} M_{100}$,

which are associated with the heterogeneity of the crystals, it is proposed to use for qualitative assessment of the degree of heterogeneity in the spatial distribution of dopants in the samples.

Keywords: germanium, degree of homogeneity, resistivity, magnetic field, magnetoresistance.

Т.М. Сабов, В.А. Нікірін, І.М. Хацевич, О.Й. Гудименко, В.П. Мельник,
Б.М. Романюк, В.М. Телега

Властивості електрохромної комірки на основі WO₃ та NiO: вплив іонного провідника

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, 03680, м. Київ, пр-т Науки 41, e-mail:
khacevich@rambler.ru*

Електрохромні плівки WO₃ та NiO осаджувались методом магнетронного розпилення на покриті оксидом індія-олова (ITO – indium tin oxide) скляну підкладку. Структурні властивості плівок досліджувались методами скануючої електронної мікроскопії та X-променевої дифракції. Електрохромні властивості плівок аналізувалися шляхом вимірювання циклічних вольтамперограм з використанням різного типу іонних провідників. Використання водних електролітів та електролітів на основі пропілен карбонату приводить до руйнування електрохромних комірок. Стабільно працююча електрохромна комірка на базі плівок WO₃ та NiO була отримана з використанням іонної рідини в якості іонного провідника. Ефективність забарвлення електрохромної комірки на базі аморфної плівки WO₃ та кристалічної плівки NiO складає 28,7 см²/Кл.

Ключові слова: оксид вольфраму, оксид нікелю, електрохромна комірка, іонний провідник.

Стаття поступила до редакції 03.02.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Впровадження енергозберігаючих технологій зумовило інтенсивні дослідження електрохромних матеріалів [1]. Електрохромні матеріали здатні змінювати пропускання світла у видимій або близькій інфрачервоній області в залежності від прикладеної напруги [2], тому є перспективними для конструювання інтелектуальних вікон [1].

Основними електрохромними матеріалами є плівки оксидів перехідних металів, в яких пропускання світла змінюється внаслідок інтеркаляції іонів ($M^+ = H^+, Li^+, Na^+, K^+$) в плівку, або протікання електричного струму через комірку з електрохромним покриттям [1-3]. Електрохромні матеріали розділяють на катодні електрохромні матеріали, в яких введення іонів зменшує пропускання світла плівкою, та анодні електрохромні матеріали, в яких пропускання світла збільшується. До першої групи належать оксиди: W, Ta, Ti, Mo, Nb; до другої групи відносяться оксиди: Ni, Ir, Cr, Mn, Fe, Co, Rh [1].

Типова конструкція електрохромної комірки, складається з п'яти шарів розміщених на прозорій

підкладці: 1. прозора електропровідна плівка / 2. катодна електрохромна плівка / 3. іонний провідник / 4. анодна електрохромна плівка (або матеріал для накопичення іонів) / 5. прозора електропровідна плівка [4].

Властивості електрохромної комірки залежать від ефективності електрохромного матеріалу та провідності електроліту, який забезпечує стабільну роботу комірки без деградації електрохромного матеріалу [1, 4]. Найбільш дослідженою та перспективною парою електрохромних плівок є оксид ванадію (WO₃, катодний електрохромний матеріал, ширина забороненої зони $E_g = 3,5$ eV) та оксид нікелю (NiO, анодний електрохромний матеріал, $E_g = 3,6 - 4,0$ eV) [1, 5-6].

Інтенсивні дослідження властивостей WO₃ показали, що електрохромний ефект спостерігається, як в аморфній плівці так і в полікристалічному матеріалі [7-10]. Процес забарвлення / просвітлення плівки описується реакцією: $[WO_3 + M^+ + e^-]_{\text{прозора}} \leftrightarrow [MWO_3]_{\text{забарвлена}}$ [1].

Зміна коефіцієнту пропускання світла залежить від типу іонів, які вводяться в плівку [5]. Термічні обробки дозволяють суттєво змінювати електрохромні властивості плівки [9-11].

Дослідження електрохромних властивостей плівок NiO показали, що плівки мають кристалічну

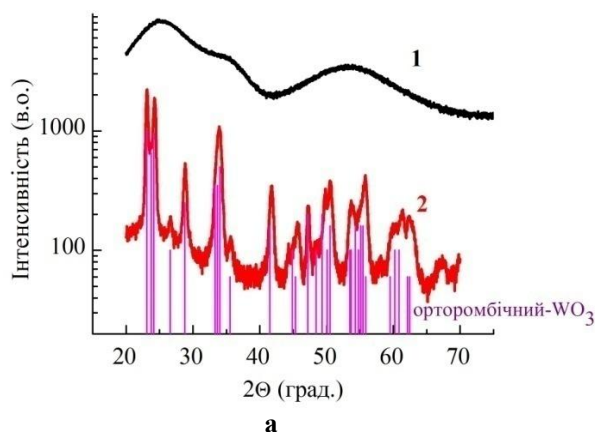
структуру з кубічною ґраткою [3, 12-14]. Процес забарвлення/просвітлення плівки описується реакцією: $[\text{Ni}(\text{OM})_2]_{\text{прозора}} \leftrightarrow [\text{MNiO}_2 + \text{M}^+ + \text{e}^-]_{\text{забарвлена}}$ [1, 12, 15]. Електрохромні властивості плівки NiO покращуються після перших циклів введення/виведення іонів («активація» плівки) [12, 15-16]. Відпал при температурах понад 600 °С приводить до втрати електрохромних властивостей [17].

Основна складність у виборі іонного провідника (електроліту) полягає в тому, що WO_3 є стабільним в кислотному середовищі, а NiO в лужному середовищі [5, 12]. В даній роботі досліджено вплив різних іонних провідників на електрохромні властивості WO_3 та NiO, а також проаналізовано вплив структури плівки WO_3 на властивості електрохромної комірки.

I. Методика експерименту

Плівки оксидів вольфраму та нікелю отримувались методом реактивного магнетронного розпилення відповідно вольфрамової (99,99 %) та нікелевої (99,95 %) мішені при постійному струмі в кисневмісній атмосфері (суміші Ag та O_2). Початковий тиск залишкових газів в камері, до напуску робочих газів, складав $p_0 = 4 \times 10^{-3}$ Па. Робочий тиск в камері після напуску аргону та кисню $p[\text{Ar} + \text{O}_2] = 6,0$ Па, парціальний тиск кисню $p[\text{O}_2] = 1,85$ Па. Плівки осаджувались на кварцову підкладку з нанесеним шаром прозорого провідника ITO товщиною 200 нм. Для покращення адгезії підкладка підігрівалась до 70 °С.

Потужність розряду магнетрона складала 36 Вт при осадженні плівок оксиду вольфраму та 120 Вт для осадження плівок оксиду нікелю, час осадження відповідно 30 та 10 хв. Товщина осаджених плівок складала 200 нм. Частина отриманих плівок оксиду вольфраму піддавалася термічному відпалу у вакуумі при температурі 450 °С впродовж 30 хв.



Для дослідження електрохромних властивостей плівок WO_3 та NiO використовувались три типи електролітів:

1) вода в якості розчинника – послідовне розчинення загущувача (полівінілового спирту) та солі (H_3BO_3 , KH_2PO_3 , $\text{CP}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{ONa}$, $(\text{C}_6\text{O}_4\text{Na}_3)_n$) при невеликому підігріванні для прискорення процесу (до 50 °С);

2) пропілен карбонат в якості розчинника – послідовне розчинення загущувача (поліетиленгліколю 115) та солі (LiCl , NaClO_4 , NH_4BF_4 , $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N} \times \text{PF}_6$) при невеликому підігріванні для прискорення процесу (до 50 °С);

3) іонна рідина $((\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{BF}_4)$ [18].

Структурні властивості плівок досліджувались методами скануючої електронної мікроскопії (SEM – scanning electron microscopy, TSCAN MIRA 3) та X-променевої дифракції (XRD – X-ray diffraction, X'Pert Pro MPD).

Циклічні вольтамперограми були виміряні за допомогою полярографа ПУ-1. Швидкість збільшення напруги при вимірюванні вольтамперограм складала 100 мВ/с.

Пропускання світла досліджуваними структурами вимірювалось при довжинах хвиль 628, 525 та 470 нм одночасно з вимірювання циклічних вольтамперограм.

II. Результати та обговорення

На рис. 1, а наведено XRD-спектри плівок WO_3 одразу після напорошення (крива 1) та після відпалу (крива 2).

Як видно з даних XRD осаджена плівка має аморфну структуру ($a\text{-WO}_3$), а відпал приводить до кристалізації плівки WO_3 з формуванням орторомбичної структури ($poli\text{-WO}_3$). Розмір області когерентного розсіювання (розмір структурно досконалих областей) визначений з XRD-спектрів за формулою Шерера [9, 12]:

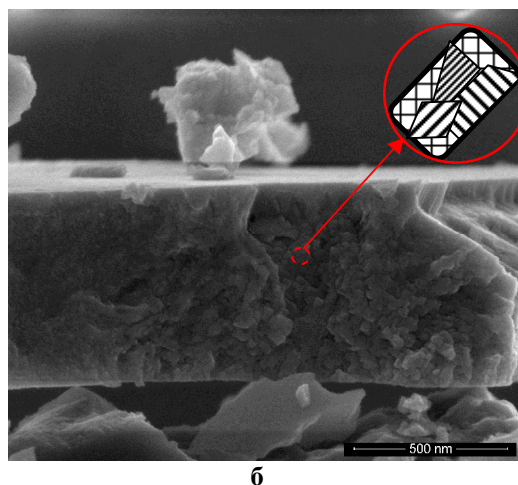
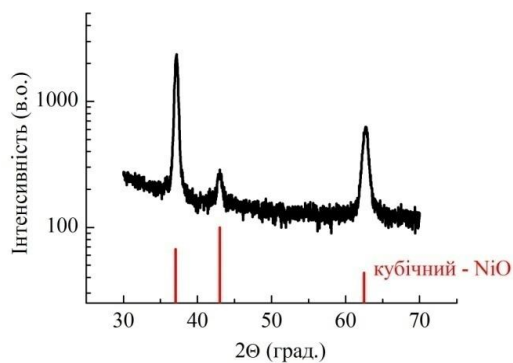
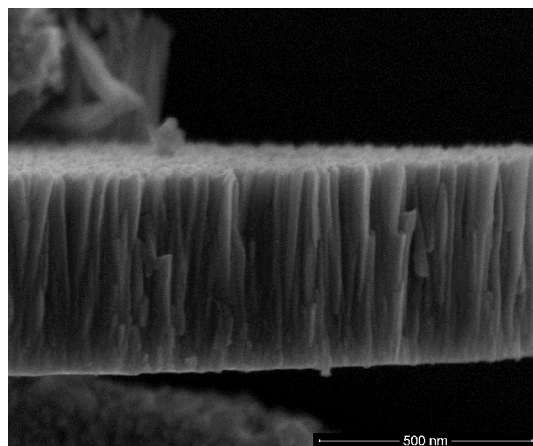


Рис. 1. XRD-спектр зразка WO_3 (а), після осадженого (1) та після відпалу (2) і SEM зображення плівки після відпалу (б). На вставці схематично зображено зерно з кількома областями когерентного розсіювання X-променів.



а)



б)

Рис. 2. XRD-спектр зразка NiO (а) та SEM зображення плівки (б).

$$D = \frac{0,9 \cdot l}{b \cos q}$$

де: ($\lambda = 0,154$ нм – довжина хвилі X-променів, β – напівширина дифракційного піку, θ – кут дифракції), складає 16 нм (для піку $2\theta = 28^\circ$) та 14 нм (для піку $2\theta = 41^\circ$). Підкреслимо, що це не є геометричним розміром кластера (зерна), а є лише областю структурної досконалості.

На рис. 1, б наведено SEM зображення поперечного сколу плівки WO_3 після відпалу. Як видно з зображення після відпалу формується полікристалічна плівка з середнім розміром кластерів (зерен) 50 – 60 нм. Відмінність розмірів структурно досконалих областей визначених з XRD-спектрів та розмірів зерен на SEM зображенні може бути зумовлена тим, що зерна (кластери), які видно на SEM зображенні, складаються з кількох кристалітів (структурно досконалих областей) з різною орієнтацією кристалографічних площин, як схематично зображено на вставці на рис. 1б.

На рис. 2, а наведено XRD-спектри плівок NiO одразу після напорошення. Як видно з даних XRD, осаджена плівка має кубічну кристалічну структуру. Розмір кристалітів (структурно досконалих областей) визначений з XRD-спектрів за формулою Шерера складає ~ 16 нм (для піку $2\theta = 36^\circ - 19,2$ нм, $2\theta = 42^\circ - 12,8$ нм, $2\theta = 62^\circ - 14,6$ нм). На рис. 2, б наведено SEM зображення поперечного сколу плівки NiO. Як видно з зображення одразу після напорошення формується колонна структура плівки з середнім діаметром колони ~ 31 нм та висотою практично на всю товщину плівки (200 нм). Причини відмінності розмірів колони та кристалітів визначених за даними XRD для плівки NiO аналогічні як і у випадку плівки *poli-WO₃*.

На рис. 3 наведено циклічні вольтамперограми (ЦВА) структури *poli-WO₃/ITO* з трьома типами електролітів: на водній основі з катіонами водню H^+ (H_3BO_3) та з катіонами водню H^+ і калію K^+ (KH_2PO_4); на основі пропілен карбонату з катіонами NH_4^+ , H^+ (NH_4BF_4). Наведені дані для кожного з електролітів записувались на десятому циклі

забарвлення / просвітлення плівки.

Як видно з ЦВА найменша напруга початку процесу просвітлення (окиснення) полікристалічної плівки WO_3 спостерігалась для водного електроліту з катіонами водню H^+ і калію K^+ (KH_2PO_4) + 1,0 В. Напруги початку процесу просвітлення для електролітів з катіонами водню H^+ та з катіонами NH_4^+ дещо більші – +1,5 та +1,4 В, відповідно. Процес забарвлення (відновлення) полікристалічної плівки WO_3 в електролітах з катіонами водню H^+ та з катіонами NH_4^+ починається при напругах -0,2 В, тоді як в електроліті з катіонами водню H^+ і калію K^+ починається при напрузі -0,8 В але проходить значно інтенсивніше (характерний значно більший струм). Для водного електроліту з катіонами водню H^+ характерна найбільша величина захопленого заряду – 4,8 мКл/см². Для електроліту з катіонами водню H^+ і калію K^+ величина захопленого заряду складала 4,5 мКл/см², а для електроліту з катіонами NH_4^+ величина захопленого заряду була мінімальною – 3,9 мКл/см². Отже, для полікристалічної плівки WO_3 збільшення розміру катіону в електроліті приводить до зменшення величини захопленого заряду, що узгоджується з даними наведеними в [5].

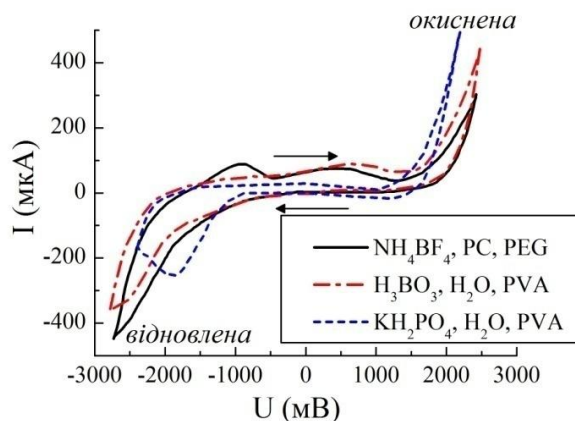


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми структури ITO/*poli-WO₃*/електроліт/ITO для різних типів електролітів.

В усіх водних електролітах спостерігалось поступове руйнування полікристалічної плівки WO₃. Після 20 - 30 циклів забарвлення / прояснення спостерігались області на плівці з суттєво пошкодженою поверхнею, а величина струму та захопленого заряду суттєво зменшувались. В електролітах на основі пропілен карбонату в процесі забарвлення / прояснення полікристалічної плівки WO₃ спостерігалось виділення газу, інтенсивність якого суттєво збільшувалась після 20 циклів забарвлення / прояснення. Результати досліджень ЦВА для різних електролітів наведено в таблиці 1.

Зважаючи на те, що електроліти на водній основі руйнують комірку, а на основі пропілен карбонату розкладаються під час роботи, основні дослідження властивостей електрохромних комірок було проведено з іонною рідиною в якості електроліту.

На рис. 4, а наведено ЦВА для структур ІТО/іонна рідина/poli-WO₃/ІТО, ІТО/іонна рідина/a-WO₃/ІТО та для електрохромної комірки – ІТО/NiO/іонна рідина/a-WO₃/ІТО. Як видно з рисунку для аморфної плівки WO₃ характерні суттєво нижчі напруги початку процесів забарвлення (відновлення) та прояснення (окиснення) -0,1 та

+0,5 В, відповідно. Тоді як для структури з полікристалічною плівкою WO₃ відповідні напруги склали -0,3 та +1,2 В. Зазначені напруги початку процесів прояснення та забарвлення для плівок WO₃ при використанні іонної рідини суттєво менші, а ніж при використанні інших типів електролітів (рис. 3).

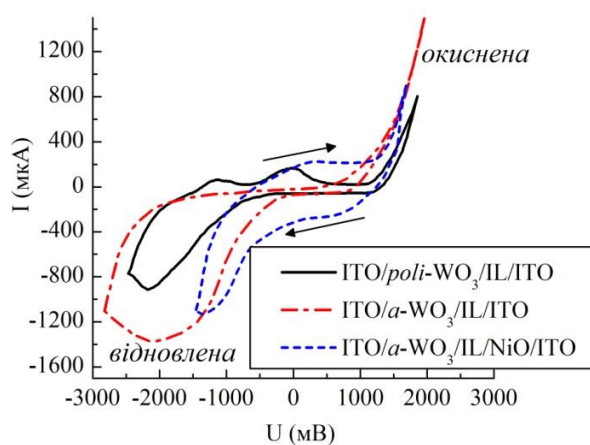
Величина захопленого заряду для структур ІТО/іонна рідина/a-WO₃/ІТО суттєво більша ніж для структур ІТО/іонна рідина/poli-WO₃/ІТО – 28,6 мКл/см² та 11,7 мКл/см², відповідно. Як для полікристалічної так і для аморфної плівок WO₃ не спостерігалось руйнування зразка чи виділення газу в процесі забарвлення/прояснення плівки (до 40 циклів забарвлення/прояснення). Зважаючи на менші напруги спрацювання та більшу величину захопленого заряду для створення електрохромної комірки було використано аморфну плівку WO₃: ІТО/NiO/іонна рідина/a-WO₃/ІТО. Відмінність ЦВА для електрохромної комірки від ЦВА структури ІТО/іонна рідина/a-WO₃/ІТО зумовлена процесами введення / виведення іонів в плівці NiO. Зменшення напруги початку процесу забарвлення для електрохромної комірки зумовлює зменшення

Таблиця 1

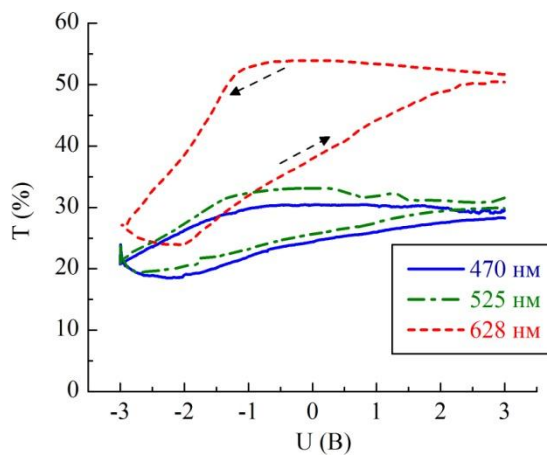
Результати досліджень структур з різними електролітами

Склад електроліту			α-WO ₃	poli-WO ₃	NiO	α-WO ₃ , NiO
Сіль/Катіон	Розчинник	Полімер				
Na[B(C ₆ H ₅) ₄]/Na ⁺	CH ₃ C ₂ H ₃ O ₂ CO	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	ВГ			
LiCl/Li ⁺	CH ₃ C ₂ H ₃ O ₂ CO	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	ВГ			
(C ₄ H ₉) ₄ N*PF ₆ / (C ₄ H ₉) ₄ N ⁺	CH ₃ C ₂ H ₃ O ₂ CO	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}		ВГ		
NaClO ₄ /Na ⁺	CH ₃ C ₂ H ₃ O ₂ CO	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	ВГ		ВГ	
NH ₄ BF ₄ /NH ₄ ⁺	CH ₃ C ₂ H ₃ O ₂ CO	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}		ВГ		
CP ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ ONa/Na ⁺	H ₂ O	(C ₂ H ₄ O) _n	РЗ			
KH ₂ PO ₃ /H ⁺ , K ⁺	H ₂ O	(C ₂ H ₄ O) _n		РЗ		
H ₃ BO ₃ /H ⁺	H ₂ O	(C ₂ H ₄ O) _n		РЗ	РЗ	
(C ₆ O ₄ Na ₃) _n /Na ⁺	H ₂ O	-	РЗ			
(CH ₃)(C ₈ H ₁₇)C ₃ H ₃ N ₂ BF ₄ /[MOIM] ⁺			СП	СП	СП	СП

РЗ – руйнування зразка; ВГ – виділення газу; СП – стабільний процес



а)



б)

Рис. 4. Циклічні вольтамперограми електрохромних структур з іонною рідиною в якості електроліту (а) та залежність оптичного пропускання електрохромної комірки від напруги при забарвленні та проясненні для світла з довжинами хвиль 470, 525 та 628 нм (б).

Таблиця 2

Оптичні та електричні параметри електрохромної комірки

Довжина хвилі	Пропускання			Захоплений заряд	Ефективність забарвлення
	λ , нм	$T_{\text{заб}}$, %	$T_{\text{прос}}$, %		
628	20	54	34	15	28,7
525	19	33	14		16,0
470	18	30	12		14,8

величини захопленого заряду.

На рис. 4, б зображено залежність коефіцієнта пропускання світла з довжинами хвиль 470, 525 та 628 нм від величини прикладеної напруги при забарвленні та просвітленні електрохромної комірки. Як видно з рисунку найкраще пропускання досліджувана електрохромна комірка має в червоній області спектру – $\Delta T = 34\%$. Результати досліджень електричних та оптичних властивостей електрохромної комірки наведені в табл. 2.

Результати електричних та оптичних вимірювань дозволяють порахувати ефективність забарвлення електрохромної комірки (CE – “coloration efficiency”) [12-13]:

$$CE = \frac{\lg\left(\frac{T_{\text{прос.}}}{T_{\text{заб.}}}\right)}{\Delta Q}$$

де $T_{\text{прос}}$ та $T_{\text{заб}}$ – пропускання електрохромної комірки у просвітленому та забарвленому стані, відповідно, ΔQ – захоплений заряд. Для світла з довжинами хвиль 470, 525 та 628 нм порохаван значення ефективності забарвлення наведено в таблиці 2, отримані значення близькі до даних наведених в роботах [8-9, 19] для структур з плівками WO_3 та NiO. Таким чином найбільша ефективність забарвлення досліджуваної електрохромної комірки спостерігається для червоного світла ($\lambda = 628$ нм) – $28,7 \text{ см}^2/\text{Кл}$. Покращення оптичного пропускання електрохромної комірки у просвітленому стані та

визначення її деградаційної стійкості при великій кількості циклів забарвлення / просвітлення (понад 1000 циклів) потребують подальших досліджень.

Висновки

Досліджено вплив різних іонних провідників на електрохромні властивості WO_3 та NiO. Збільшення розміру катіонів в електроліті приводить до зменшення величини захопленого заряду в полікристалічній плівці WO_3 в процесі забарвлення / просвітлення плівки. Водні електроліти та електроліти на основі пропілен карбонату приводять до руйнування електрохромних плівок, а використання іонної рідини в якості іонного провідника дозволяє створити деградаційно стійку електрохромну комірку на базі плівок WO_3 та NiO. Використання аморфної плівки WO_3 дозволяє суттєво зменшити напруги початку процесів забарвлення та висвітлення електрохромної комірки в порівнянні зі структурами на базі полікристалічних плівок WO_3 . Оптичне пропускання внаслідок переключення досліджуваної електрохромної комірки на базі $\alpha\text{-}WO_3$ /іонна рідина/NiO найбільше змінюється для червоного світла ($\lambda = 628$ нм) з 20 % (забарвлений стан) до 54 % (просвітлений стан), ефективність забарвлення електрохромної комірки для даної довжини хвилі максимальна і складає $28,7 \text{ см}^2/\text{Кл}$.

- [1] C.G. Granqvist, Thin Solid Films 564, 1 (2014).
- [2] R.D. Rauh, Electrochimica Acta 44, 3165 (1999).
- [3] D.S. Dalavia, M.J. Suryavanshi, D.S. Patil [et al.], Appl. Surf. Sci. 257(7), 2647 (2011).
- [4] C.G. Granqvist, Solar Energy Materials and Solar Cells. 92, 203 (2008).
- [5] S. Green, J. Backholm, P. Georen [et al.], Solar Energy Materials and Solar Cells 93, 2050 (2009).
- [6] E. Avendano, L. Berggren, G.A. Niklasson [et al.], Thin Solid Films 496, 30 (2006).
- [7] A. Antonaia, M.L. Addonizio, C. Minarini [et al.], Electrochimica Acta 46, 2221 (2001).
- [8] H. Qu, X. Zhang, L. Pan [et al.], Electrochimica Acta 148, 46 (2014).
- [9] M.M. El-Nahass, M.M. Saadeldin, H.A. M. Ali [et al.], Materials Science in Semiconductor Processing 29, 201 (2015).
- [10] J. Xue, Y. Zhu, M. Jiang [et al.], Materials Letters 149, 127 (2015).
- [11] W. Li, A. Sasaki, H. Oozu [et al.], Microelectronics Reliability 55, 407 (2015).
- [12] R.T. Wen, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, Thin Solid Films 565, 128 (2014).
- [13] S. Pereira, A. Gonçalves, N. Correia [et al.], Solar Energy Materials and Solar Cells 120, 109 (2014).
- [14] X. Song, G. Dong, F. Gao [et al.], Vacuum 111, 48 (2015).
- [15] Y. Ren, W. Kin Chim, L. Guo [et al.], Solar Energy Materials and Solar Cells 116, 83 (2013).

- [16] H. Moulki, C. Faure, M. Mihelčič [et al.], *Thin Solid Films* 553, 63 (2014).
- [17] S.R Jiang, B.X Feng, P.X Yan [et al.], *Applied Surface Science* 174, 125 (2001).
- [18] M. J. Neto, R. Leones, F. Sentanin [et al.], *Journal of Electroanalytical Chemistry* 714, 63 (2014).
- [19] F. Lin, D. T. Gillaspie, A. C. Dillon [et al.], *Thin Solid Films* 527, 26 (2013).

T.N. Sabov, V.A. Nikirin, I.M. Hatsevych, O.I. Gudimenko, V.P. Melnyk,
B.M. Romanyuk, V.M. Telega

Properties of Electrochromic Cell with WO₃ and NiO: the Influence of Ionic Conductor

The electrochromic WO₃ and NiO films were deposited by magnetron sputtering on indium tin oxides coated glass. The structural properties of the films were investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffractometry techniques. The electrochromic properties of the films were investigated by means cyclic voltammetry using different types of ionic conductors. The use of water electrolytes and electrolytes which are based on propylene carbonate leads to the destruction of electrochromic cells. The stable working electrochromic cell with WO₃ and NiO films was obtained using ionic liquid as the ionic conductor. The coloration efficiency of electrochromic cell which is based on amorphous WO₃ film and crystalline NiO film is 28.7 cm²/C.

Keywords: tungsten oxide, nickel oxide, electrochromic cell, ion conductor.

В.А. Одарич

Еліпсометричні дослідження окислення природного сколу селеніду цинку

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, проспект Глушкова 6,
м. Київ, 03127, Україна, e-mail: wladodarych@narod.ru*

Проведено тривалі (до одного року) вимірювання еліпсометричних параметрів світла, відбитого від поверхні свіжовиготовлених сколів селеніду цинку, в атмосферних умовах. Виявлено, що процес взаємодії поверхні сколів із повітрям складається з двох етапів. На першому етапі тривалістю до трьох тижнів формується шар із оптичними сталими, що дещо менші за оптичні сталі селеніду цинку, із товщиною до 7 нм. На другому етапі від одного місяця до року проявляється зовнішній прозорий шар із показником заломлення приблизно 1,4 і товщиною до 2,5 нм. Згодом, зовнішній шар містить суміш нестійких оксидів і повітря.

Ключові слова: еліпсометрія, окислення поверхні, селенід цинку.

Стаття поступила до редакції 14.11.2014; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Оптичні елементи як правило працюють у контакті із повітряним середовищем, так чи інакше взаємодіючи з ним. Тому актуальними є дослідження деградації властивостей таких елементів, особливо у приповерхневій області. Дослідження процесу окислення мають не тільки науковий інтерес, як недостатньо вивчене явище, але й як спосіб отримання оксидних плівок. До останнього часу окислення ZnSe вивчено недостатньо. В [1, 2] встановлено, що під час окислення порошкоподібного селеніду цинку за високих температур 600 – 700 К утворюються сполуки SeO₂, ZnSeO₃ і ZnO. В [3] досліджено окислення при нагріванні на повітрі механічно полірованих зразків селеніду цинку. Виявлено, що основним продуктом окислення є ZnSeO₃, а за підвищених температур більше 600К починає переважати ZnO. В [4] виявлено вплив ультрафіолетового випромінення на процеси високотемпературного окислення сполук A₂B₆ і зокрема ZnSe. Головним чином досліджувались кінетика і хімія процесів окислення даних сполук, без визначення оптичних параметрів оксидних шарів. В [5] нами досліджено окислення грані росту монокристалів ZnSe, а в [6] об'єктом дослідження були сколи монокристалічних зразків цієї сполуки. Спостережено відмінності у деталях процесу взаємодії з повітрям. Однак, тривалість витримування на повітрі була обмеженою, що дозволило дослідити лише початковий етап

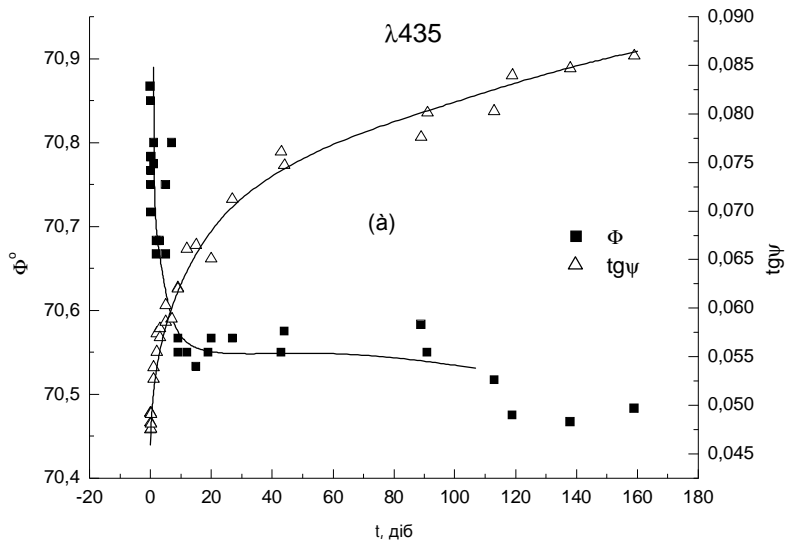
окислення поверхні.

Метою даної роботи було дослідження особливостей формування та визначення оптичних параметрів плівки на поверхні сколів селеніду цинку в процесі його взаємодії із повітрям за кімнатних атмосферних умов протягом тривалого часу до одного року.

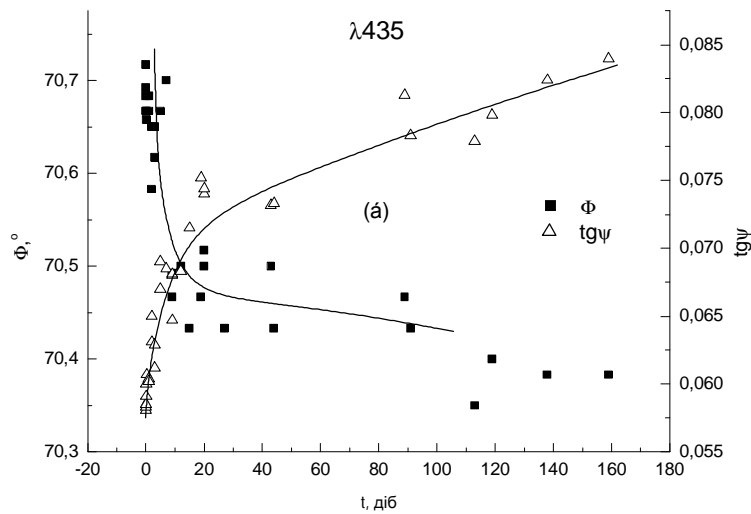
I. Виготовлення зразків та деталі експерименту

Монокристалічний селенід цинку одержали газопаровим методом. Зразки готували у вигляді пластин розміром 5×5 мм² і товщиною 2 – 3 мм, вирізаних із монокристалічного блоку паралельно площині (110). Протилежні поверхні пластин шліфували грубим абразивом (для усунення вторинних відбивань), а потім пластину розколювали на дві, прикладаючи сколююче зусилля паралельно шліфованим поверхням. Таким чином, з кожної пластини одержували пару сколів, відбиваючі поверхні яких були доповняльними одна до одної, а задні поверхні були матовими. Всього виготовлено та досліджено п'ять пар сколів.

Вимірювання починали через 5 - 10 хвилин після виготовлення сколів. Процедура дозволяла виконувати виміри для обох сколів даної пари за ідентичних умов із інтервалом приблизно 10 хвилин. Тривалість спостереження за процесом взаємодії сколів із повітрям змінювалась від 50 (сколи 9-10) до



а



б

Рис. 1. Залежність головного кута Φ та еліптичності $\text{tg}\psi$ від часу t для сколів 15(а) та 16(б) на довжині світлової хвилі λ .

410 діб (сколи 17-18).

Вимірювання еліпсометричних параметрів відбитого світла, головного кута Φ (кут падіння, при якому різниця фаз між р- та s- компонентами електричного вектора світлової хвилі дорівнює 90°) та еліптичності $\text{tg}\psi$ (відношення коефіцієнтів відбиття цих компонент в р- та s- площинах) проведено на довжинах хвиль 405, 435 і 579 нм фотоелектричним спектроеліпсометром. Відтворюваність головного кута була не гірша 1 кутової хвилини, еліптичності – не гірше 0,001. Спектроеліпсометр калібровано за допомогою пластини монокристалічного Si. При цьому одержано параметри Si і оксиду кремнію близькі до значень $n_1 = 1,459$, $d_1 = 3,9$ нм, $n_3 = 3,976$, $\kappa_3 = 0,031$ [7].

Товщину d_1 та показник заломлення n_1 окисного

шару визначали з допомогою автоматизованої програми [8] із залученням оптичних сталих n_3 та κ_3 селеніду цинку [9-11].

II. Одержані результати

На рис. 1, як приклад, наведено результати вимірювання еліпсометричних параметрів протягом часу окислення на одній із довжин хвиль для однієї з пар сколів. Видно, що процес взаємодії поверхні сколів селеніду цинку має два етапи. Перший триває перші 15 - 20 діб перебування у контакті із атмосферою і характеризується швидким зменшенням головного кута і швидким збільшенням еліптичності. На другому етапі швидкість зміни

еліпсометричних параметрів значно зменшується. Для інших сколів одержано схожі результати. Тривалість першого етапу лежить у межах 20 - 30 діб для різних сколів.

На рис. 2 подано положення експериментальних точок на діаграмі вимірюваних величин. Тут точками А позначено еліпсометричні параметри відбитого світла у початковий момент окислення, коли на поверхні ще не встигла утворитися суцільна плівка окису. Еліпсометричні параметри, які відповідають точкам 0, обчислено на основі відомих у літературі значень оптичних сталей монокристалічного селеніду цинку [9 - 11]. Точки В стосуються приблизно закінченню першого етапу окислення і початку заключного етапу. Точка D – це точка закінчення спостереження за процесом окислення.

Звертаємо увагу на наступні виявлені особливості процесу взаємодії поверхні сколів із атмосферним повітрям.

Початкова точка А кривої окислення не збігається із точкою 0, що відповідає оптичним сталем підкладки. Більш того, на довжині хвилі 579 нм, де кристал прозорий, еліптичність повинна дорівнювати нулеві, однак виміряне значення еліптичності на цій довжині хвилі $\text{tg}\psi = 0,015$, що набагато більше за похибку експерименту. Положення точок А початку окислення для поверхонь однієї пари сколів суттєво відрізняються одне від одного (рис. 2). Наприклад, на довжині хвилі 579 нм для сколу 16 (хрестики) еліптичність в точці А $\text{tg}\psi \approx 0,027$, в той час як для сколу 15 (квадратики) маємо $\text{tg}\psi \approx 0,015$.

Точка В різна для різних пар сколів, але важко стверджувати, що ці точки різні для різних сколів даної пари. Через велику дисперсію точок інтерполяційні криві на рис. 1 і рис. 2 описують всю сукупність експериментальних точок сколів даної пари. Відмічені особливості кривої окислення спостерігаються для всіх досліджених сколів.

III. Обговорення результатів

Відхилення початкових точок окислення (А) від тих, що характеризують монокристалічний селенід цинку (точки 0), не можна пояснити похибкою

літературних значень оптичних сталей, застосованих для обчислення точок 0. Дійсно, на $\lambda = 579$ нм показник заломлення виміряно в [10] методом призми, вільним від впливу стану поверхні, з похибкою $\pm 0,005$. Оскільки селенід цинку на цій довжині хвилі прозорий, то показник поглинання і відповідно еліптичність дорівнюють нулеві. Також у нас не має підстав сумніватися в значеннях оптичних сталей [9, 11], застосованих для обчислень точок 0 на інших довжинах хвиль. Хоча похибка тут дещо вище (до 0,02 по показнику заломлення), але вона зміщує головний кут не більше ніж на $0,1^\circ$ і не приводить до значної зміни еліптичності.

Іншою причиною аномального розташування початкової точки окислення є існування інеродного шару на поверхні сколу. Однак, за той час, що потрібен для установки сколу після його виготовлення на столик еліпсометра (10 - 15 хвилин), на поверхні може утворитися лише плівка адсорбованих газів товщиною кілька моноатомних шарів. Еліпсометрично шар такої малої товщини в даних умовах проявляється важко. Ми вважаємо, що відхилення точки А від точки 0 обумовлено утворенням інеродного шару в момент виготовлення сколу. Формально за положенням точок А завжди можна обчислити параметри такого шару, назовемо його первісним. Знайдені параметри первісного шару – оптичні сталі n_0 , k_0 та максимальна товщина d_0 , що відповідає початку окислення (точці А) – наведено у табл. 1.

Із даних табл. 1 видно, що оптичні сталі первісного шару досліджених сколів менші за оптичні сталі монокристалічного селеніду цинку. Ця обставина наводить на думку, що первісним шаром є рельєфний шар, утворений сколюванням. Якщо висота рельєфу набагато менша за довжину хвилі зондуемого світла, такий шар в еліпсометричних вимірах можна представити [12] однорідним еквівалентним шаром, заповненим ефективним середовищем, що являє собою суміш порожнин між окремими виступами (чи заглибинами) рельєфу і основного матеріалу (ZnSe). В даному разі відразу після виготовлення сколу окисний шар не встигає утворитися і порожнини заповнені повітрям.

Таблиця 1

Оптичні сталі n_3 , k_3 монокристалічного ZnSe [9-11], первісного поверхневого шару n_0 , k_0 , його максимальна товщина d_0 та об'ємна доля α повітря в шарі, обчислені на довжинах хвиль λ

λ , нм	n_3	k_3	n_0	k_0	d_0 , нм	α
579	2,63	0	2,324	0	7,5	0,15
435	2,857	0,186	2,65	0,175	6,5	0,1
405	2,91	0,222	2,72	0,22	7	0,1 - 0,15

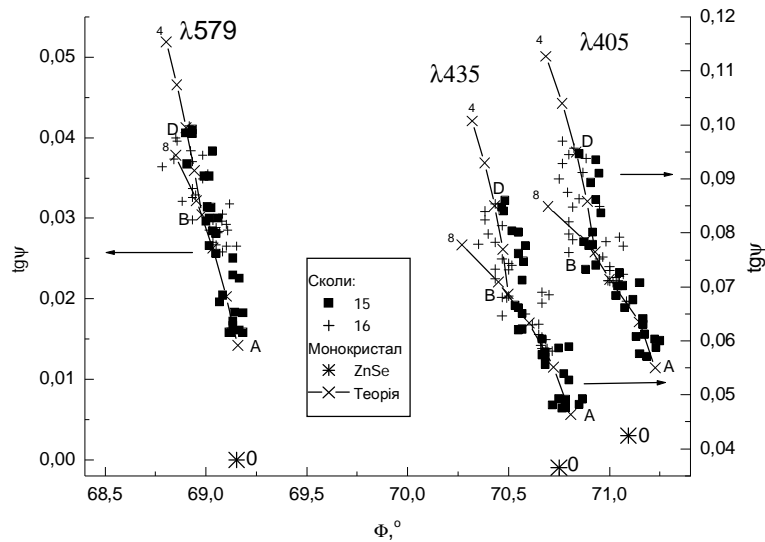


Рис. 2. Зміна еліпсометричних параметрів Φ і $\text{tg}\psi$ в залежності від товщини (в нм) окисного шару (засічки біля реперів) для трьох довжин хвиль λ . Символами подано експериментальні результати, суцільні криві обчислено за параметрами, представленими в табл. 1.

Таблиця 2

Оптичні сталі сталі n , κ та товщини d шарів на поверхні сколів 15-16 на різних довжинах хвиль λ

λ , нм	ЗОВНІШНІЙ ШАР		ВНУТРІШНІЙ ШАР		
	n_1	d_1 , нм	n_2	κ_2	d_2 , нм
579	$1,4 \pm 0,15$	$2,2 \pm 0,2$	$2,33 \pm 0,02$	0	$8 \pm 1,5$
435	$1,3 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,5$	$2,53 \pm 0,05$	$0,13 \pm 0,01$	$7 \pm 0,5$
405	$1,4 \pm 0,15$	$2 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,05$	$0,2 \pm 0,05$	7 ± 1

В останньому стовпчику табл. 1 представлено об'ємні доли повітря в первісному шарі, обчислені в моделі Бругемана [13] ефективного середовища. Одержані значення α , що лежать у межах 0,1 - 0,15, виглядають достатньо реалістично, характеризуючи поверхню, яка має невеликі заглибини між окремими плоскими ділянками значно більшої довжини. При розподілі статистично рівновіддалених один від одного піків об'ємна доля порожнин була б відчутно більшою, близькою до 0,5.

В рамках даного припущення різницю в положенні точок А початку окислення можна пояснити різним значенням характеристик рельєфу на двох половинках одного сколу.

В процесі взаємодії поверхні сколу із атмосферним повітрям еліпсометричні параметри починають змінюватися від точки А в напрямку до точки В, зазнаючи певного розкиду відносно середньої лінії. Назвемо поверхневий шар, що формується при цьому на першому етапі, внутрішнім. На довжині світлової хвилі 579 нм, де досліджуваний матеріал прозорий, визначуваними параметрами шару були показник заломлення та товщина шару, на інших довжинах хвиль, які потрапляють в область власного поглинання, обчислення проводили як в моделі прозорого, так і в моделі поглинаючого шару. Зокрема визначали оптичні сталі – показники заломлення n_2 і показники поглинання κ_2 та товщину d_2 шару.

Параметри шару, одержані в моделі прозорості

системи, не викликають довіри, оскільки як показник заломлення, так і товщина шару систематично зменшуються із зменшенням довжини світлової хвилі. Навпаки, параметри шару в моделі поглинаючої системи, знайдені із вимірів на різних довжинах хвиль, загалом узгоджуються одне з одним. Тому ми вважаємо, що початковий (внутрішній) шар, що утворюється протягом перших двох десятків днів, є поглинаючим. Результати обрахунків наведено у табл. 2. Середні квадратичні похибки розраховано за розкидом експериментальних точок відносно кривої та розкидом положення початкової точки окислення А. Товщини початкового шару, знайдені із вимірів на трьох довжинах хвиль, співпадають одна з одною у межах похибки їх визначення.

На заключному етапі окислення починаючи від точки В формується шар, властивості якого відрізняються від властивостей початкового (внутрішнього) шару. Це проявляється в тому, що зміна еліпсометричних параметрів з часом відбувається вздовж кривої ВD, яка має різко відмінний нахил від кривої АВ (рис. 2). Для визначення параметрів заключного шару обирали точку перетину кривої заключного шару і кривої початкового шару так, щоб розкид точок на заключному етапі окислення відносно середньої лінії, що інтерполює цей розкид, був статистичним. При обчисленнях скористалися даними про параметри підлеглого початкового шару, знайденими на

попередньому етапі обчислень. Знаходження параметрів виконували як в моделі прозорого, так і в моделі поглинаючого шару.

У моделі поглинаючого шару одержали надто великі значення як показника заломлення, так і показника поглинання, які важко пояснити на основі уявлень про процес взаємодії поверхні із повітрям. Отже, зміну еліпсометричних параметрів на заключному етапі окислення можна описати в моделі прозорого шару для всіх трьох довжин хвиль даного дослідження. Одержані значення параметрів наведено у табл. 2. Зокрема видно, що показник заломлення заключного шару для всіх трьох довжин хвиль близький до 1,4, дисперсія практично не проявляється, оскільки похибка визначення показника заломлення при великому нахилі кривої окислення велика, і відповідно значення показника заломлення близькі до 1.

Для всіх досліджених сколів обробку експериментальних даних виконано аналогічно. Із розгляду результатів можна зробити висновок, що кореляція параметрів оксидних шарів з часом витримування на повітрі відсутня. Зокрема, значення показника заломлення внутрішнього шару змінюється від сколу до сколу незалежно від часу перебування на повітрі в межах від 2,1 до 2,33 на довжині хвилі 579 нм, від 2,35 до 2,54 ($\lambda = 435$ нм) і від 2,45 до 2,6 на довжині хвилі 405 нм. Товщина внутрішнього шару лежить у межах 5–8 нм, незалежно від тривалості окислення. Навпаки, товщина зовнішнього шару із збільшенням тривалості перебування на повітрі зростає від 2,8 (сколи 9-10, 50 діб) до 5 нм (сколи 17-18, 410 діб).

Тобто, оптичні сталі внутрішнього оксидного шару на поверхнях сколів певної пари залежать від їх характеристик, які в умовах даного дослідження визначаються неконтрольованими факторами, що діють при виготовленні сколів.

Найголовнішими особливостями окислення, які слід відмітити, є: 1) оптичні сталі внутрішнього шару відчутно більші за оптичні сталі зовнішнього шару; 2) оптичні сталі (головним чином показник заломлення) оксидних шарів менші за оптичні сталі окислюваного матеріалу n_3 і k_3 (табл. 1).

Можна висловити певні міркування, які пояснюють ці особливості.

Первісний шар – це рельєфний шар, що виникає відразу після одержання сколу [14] і має оптичні сталі, що визначаються сумішшю основного матеріалу та повітря. Оскільки поверхні мають доповняльний рельєф, то об'ємні долі складників такої суміші, а значить і її оптичні сталі, будуть різними у поверхневому шарі різних сколів. Звідси випливає, що виміряні параметри поверхневого шару на двох доповняльних сколах будуть різними.

Форма рельєфу та його характеристики визначаються неконтрольованими факторами, вони очевидно є різними від сколу до сколу. Тому параметри оксидного шару для різних пар сколів звичайно повинні відрізнятися, як це і спостерігається в даному дослідженні.

В процесі витримування на повітрі рельєф і

прилегли до нього шари основного матеріалу заростають оксидом і товщина цього шару збільшується з часом. Його ми назвали початковим або внутрішнім шаром. Значення оптичних сталей, зокрема показника заломлення початкового шару, відчутно менші за оптичні сталі основного матеріалу (табл. 1 і табл. 2). При цьому початковий шар на довжинах хвиль 435 та 405 нм має показник поглинання, відмінний від нуля. Все це свідчить, що до складу внутрішнього шару входить дво- або трикомпонентна суміш повітря, матеріалу і його оксиду.

Серед можливих оксидів основного матеріалу найімовірнішим є оксид цинку, який прозорий на всіх довжинах хвиль діапазону даного дослідження (ширина забороненої зони становить 3,3 еВ) і має показник заломлення близький до 2,2 [15].

Зовнішній шар можна описати лише в моделі прозорого шару на всіх довжинах хвиль і його показник заломлення значно менший за показник заломлення внутрішнього шару. Це означає, що до складу зовнішнього шару не входить основний матеріал, і він може містити суміш оксиду і повітря. Очищення поверхні на цьому етапі водою або етанолом приводить до того, що еліпсометричні параметри опускаються вниз вздовж кривої окислення зовнішнього шару (від точки D до точки B). Аналогічне очищення поверхні від зовнішнього шару спостережено нами в [5]. Це означає, що до складу зовнішнього шару входять нестабільні оксиди, наприклад, селену типу SeO_2 , Se_2O_5 і т.д. [3], які розчиняються у воді і легко розпадаються. Можливими домішками також можуть бути атмосферні забруднення.

Висновки

Значення еліпсометричних параметрів, виміряні відразу після виготовлення сколу, не співпадають із тими параметрами, що належать чистій поверхні монокристалічного ZnSe, що може свідчити про утворення приповерхневого шару під час сколювання (можливо, рельєфу). Залежність еліпсометричних параметрів від часу взаємодії поверхні із повітрям має двоетапний характер. На основі значень оптичних сталей, обчислених із експериментальних даних, можна припустити, що на першому етапі, який триває до трьох перших тижнів, формується внутрішній шар, який є сумішшю основного матеріалу та його оксиду (можливо, ZnO). Зовнішній шар, що проявляється в еліпсометричних вимірах після одного місяця до одного року витримування на повітрі, є нестійким до води та етанолу і згодом складається із суміші нестійких оксидів (селену ?) і повітря.

Автор висловлює вдячність З.З. Янчуку за виготовлення монокристалів ZnSe.

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

- [1] И. В. Корнеева, А. В. Новоселова, Ж. неорг. химии 5(11), 2265 (1960).
- [2] Н.Д. Степанова, И.П. Калинин, В.А. Соколов, Изв. АН СССР. Неорганические материалы 11(6), 1030 (1975).
- [3] М.П. Кулаков, А.В. Фадеев, Неорг. материалы 19(3), 347 (1983).
- [4] Ю.А. Загоруйко, Модифікація фізичних властивостей широкозонних напівпровідників A_2B_6 для отримання термостабільних елементів та гетероструктур для оптоелектроніки. Автореферат дисертації докт. фіз.-мат наук, Харків 2003.
- [5] В.А. Одарич, О.Я. Кофлик, З.З. Янчук, Укр. фіз. ж. 42(1), 88 (1997).
- [6] О.В. Вакуленко, В.А. Одарич, Т.А. Погребняк, Укр. фіз. журнал 39(9/10), 998 (1994).
- [7] D.E. Aspnes, A.A. Studna, Phys. Rev. B, 27(2), 985 (1983).
- [8] В.А. Макара, В.А. Одарич, Т.Ю. Кепич, Т.Д. Преображенская, О.В. Руденко, Технология и конструирование в электронной аппаратуре 3(81), 40 (2009).
- [9] M. Aven, D.T.F. Marple, B. Segall, J. Appl. Phys. Suppl. 32(10), 2261 (1961).
- [10] D.T.F. Marple, J. Appl. Phys. Suppl 35(3), 539 (1964).
- [11] S. Adashi, T. Tagushi, Phys. Rev. B, 43(12), 9569 (1991).
- [12] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottler, Phys. Rev. B., 20(8), 3292 (1979).
- [13] Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров УФН, 177(6), 619 (2007).
- [14] Д. Вудлаф, Т. Делчар, Современные методы исследования поверхности (Мир, Москва, 1989).
- [15] X. W. Sum, H. S. Kwok, J. Appl. Phys. 86(1), 408 (1999).

V.A. Odarych

Ellipsometric Study of the Zinc Selenide Natural Cleaves Oxidation

*Faculty of Physics of Taras Shevchenko National University of Kyiv, Academician Glushkov Avenue 4,
Kyiv 03127, Ukraine, e-mail: wladodarych@narod.ru*

Measuring of ellipsometric parameters of the light reflected from the fresh cleaves surface of zinc selenide are conducted under atmospheric conditions during one year. It has been found that the process of cleaves surface interaction with air consists of two stages. A layer with thickness to 7 nm is formed on the first stage within to 3 weeks. This layer optical constants are a little less than zinc selenide optical constants. An external transparent layer with the index of refraction approximately 1,4 and thickness to 2,5 nm show itself on the second stage from one month of to year. Supposed, this external layer contains the mixture of an unstable oxides and air.

Я.В. Грицище¹, В.Ю. Лоя¹, М.І. Козак², І.І. Турок¹, А.М. Соломон¹

Вплив легування кадмієм на оптичні властивості тонких халькогенідних плівок $As_2(S, Se)_3$

¹Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, м. Ужгород, 88017, Україна, e-mail: grytsyshche@ukr.net

²Ужгородський національний університет, вул. Підгірна 46, м.Ужгород, 88000, Україна

Синтезовано халькогенідні стекла As_2S_3 та As_2Se_3 леговані кадмієм у кварцевих ампулах. Термічним вакуумним випаровуванням осаджено тонкі халькогенідні плівки на основі синтезованих сполук. Проведено дослідження спектрів пропускання отриманих плівок та визначено значення показника заломлення. Визначено енергію ширини забороненої зони, енергії ефективного дисперсійного осцилятора та дисперсійну енергію для досліджуваних плівок. Використовуючи дисперсійні параметри матеріалів зроблено оцінку ступеня іонності.

Ключові слова: тонкі халькогенідні плівки, показник заломлення, ширина забороненої зони, дисперсійна енергія, легування.

Стаття постуила до редакції 34.03.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Халькогенідні стекла на основі As, S та Se широко використовуються в оптоелектроніці завдяки своїй високій оптичній прозорості у видимій та інфрачервоній області спектру, як надшвидкі оптичні перемикачі, частотні перетворювачі, оптичні підсилювачі, оптичні записуючі пристрої, а також в інтегральній оптиці, інфрачервоних лазерах та інфрачервоних передаючих оптичних волокнах [1-4]. Легування аморфних напівпровідників металевими домішками є перспективним з точки зору прикладного застосування. Шляхом додавання третього елемента в матрицю As_2S_3 та As_2Se_3 і зміни його концентрації можна змінити показник заломлення та ширину забороненої зони [5]. Нами досліджено вплив легування кадмієм на оптичні властивості тонких халькогенідних плівок трисульфіду та триселеніду миш'яку.

I. Методика експерименту

Об'ємні матеріали $(As_{40}S_{60})_{100-x}Cd_x$ та $(As_{40}Se_{60})_{100-x}Cd_x$ одержували синтезом у два етапи. Концентрації кадмію в системах $As-S-Cd$ та $As-Se-Cd$ вибирали в області склоутворення згідно [6]. Синтез проводили

нагріванням у полум'ї киснево-газового пальника при температурах вище температур плавлення відповідних стекел із подальшою гомогенізацією на протязі 72 годин. Модифіковані кадмієм тонкі халькогенідні плівки одержували термічним вакуумним випаровуванням з квазізамкнутого танталового випаровувача (ефузійна комірка Кнудсена) на скляні підкладки. Швидкість осадження становила 3–5 нм/с, при вакуумі $\sim 10^{-4}$ Па. При такій швидкості основні параметри плівки не змінюються в процесі осадження. Товщину отриманих плівок вимірювали на інтерферометрі Лінніка МІІІ-4, вона становила (1,12 - 1,58) мкм. Оптичні дослідження плівок проводили в спектральному діапазоні (360 - 1100) нм з використанням дифракційного монохроматора МДР-23, роздільна здатність якого становила 1 нм.

Показник заломлення і ширину забороненої зони було визначено зі спектрів оптичного пропускання при використанні методів Сванепула [7] та Тауца [8]. Метод Сванепула дозволяє визначати показник заломлення з інтерференційних максимумів T_M та мінімумів T_m у спектрах пропускання плівок на плоскопаралельній прозорій підкладці з відомим значенням показника заломлення підкладки n_s . Значення ширини забороненої зони E_g розраховували виходячи з моделі Тауца для непрямих переходів.

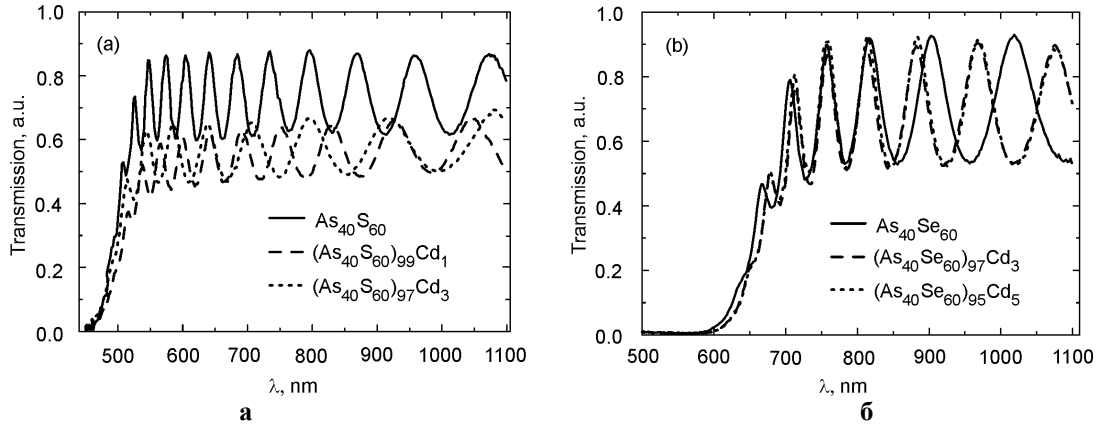


Рис. 1. Інтерференційні спектри пропускання плівок : (а) $(As_{40}S_{60})_{100-x}Cd_x$, (б) $(As_{40}Se_{60})_{100-x}Cd_x$.

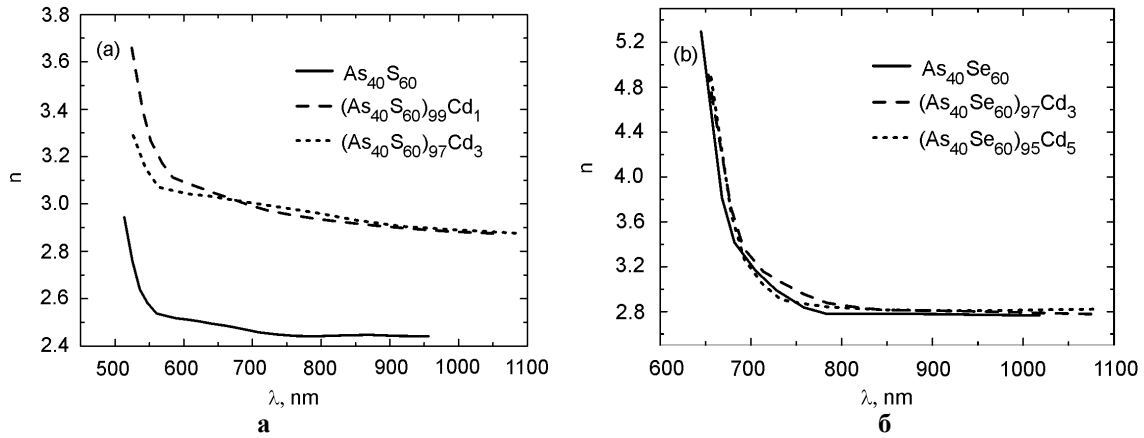


Рис. 2. Дисперсія показника заломлення плівок: (а) $(As_{40}S_{60})_{100-x}Cd_x$, (б) $(As_{40}Se_{60})_{100-x}Cd_x$.

II. Результати та обговорення

Спектри пропускання плівок $(As_{40}S_{60})_{100-x}Cd_x$ та $(As_{40}Se_{60})_{100-x}Cd_x$ показано на рис. 1.

Додавання кадмію веде до незначного зсуву краю пропускання в довгохвильову область для плівок As_2S_3 та As_2Se_3 .

Показник заломлення плівок визначали згідно теорії Сванепула [7]:

$$n = \left[M + (M^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

де

$$M = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_m T_M} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (2)$$

Тут $n_s = 1,51$ – показник заломлення підкладки, T_m та T_M – експериментальні значення коефіцієнта пропускання відповідно в точках мінімуму та максимуму. Розраховані даним методом залежності показника заломлення досліджуваних плівок показано на рис.2.

Як видно з рис. 2, показник заломлення тонких плівок зростає зі збільшенням вмісту кадмію. Це може бути пов'язано зі збільшенням щільності

матриці скла.

Використовуючи отримані значення показника заломлення і товщини плівки, коефіцієнт поглинання α як функція коефіцієнта пропускання T і коефіцієнта відбивання R було розраховано з використанням рівняння для поглинання тонких плівок на прозорих підкладках [9, 10]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)}{T}, \quad (3)$$

де R_1, R_2, R_3 коефіцієнти відбивання між поверхнями поділу: повітря-тонка плівка, тонка плівка-підкладка, підкладка-повітря, відповідно. Тут передбачається, що інші внутрішні відбивання від поверхні дуже малі і ними було знехтувано. d – товщина плівок.

Для значень коли $n^2 \gg k^2$, де $k = \alpha \lambda / 4\pi$ – показник поглинання, розраховано використовуючи формулу Френеля для нормального падіння світла [9, 10]:

$$R_1 = \left(\frac{n - n_0}{n + n_0} \right)^2, \quad (4)$$

$$R_2 = \left(\frac{n - n_s}{n + n_s} \right)^2, \quad (5)$$

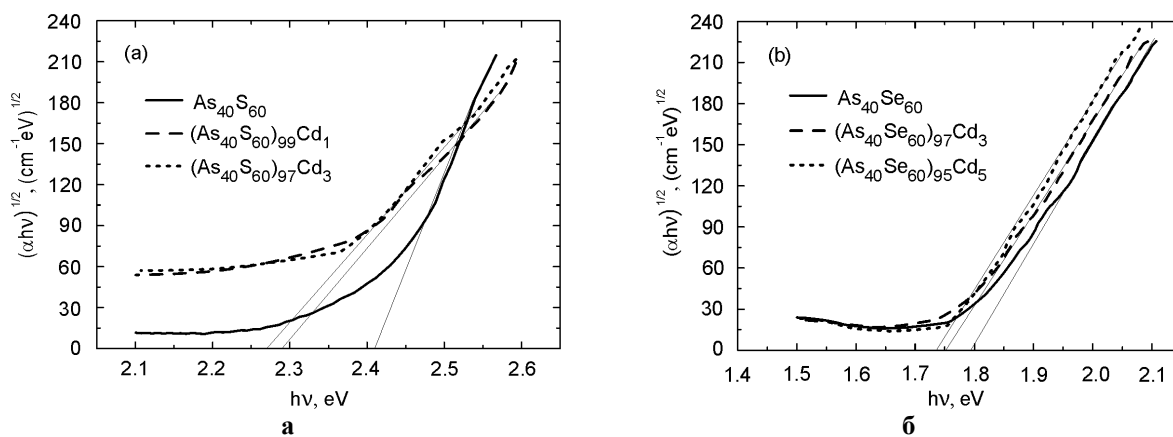


Рис. 3. Залежність $(\alpha hv)^{1/2}$ від енергії фотонів (Тauc plot) : (a) $(As_{40}S_{60})_{100-x}Cd_x$, (b) $(As_{40}Se_{60})_{100-x}Cd_x$.

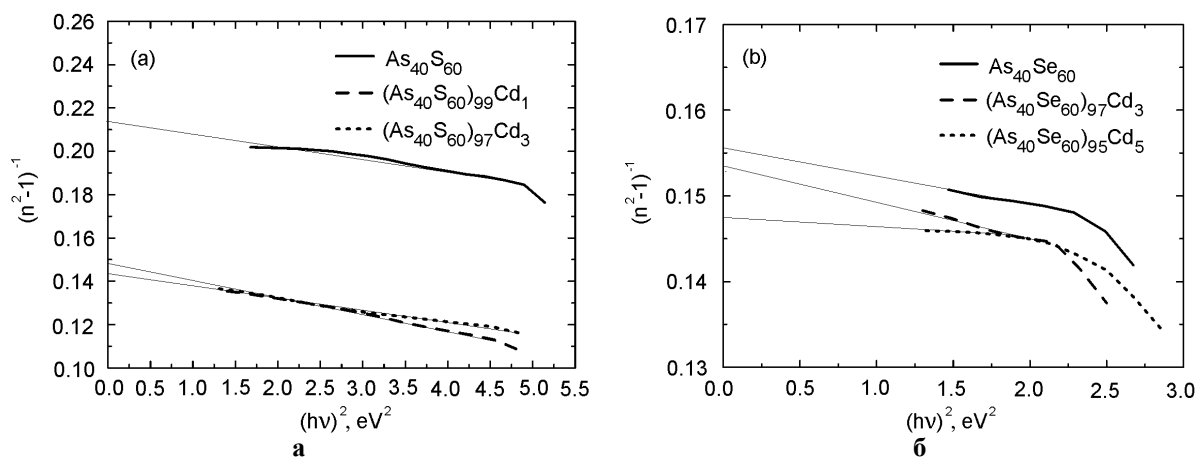


Рис. 4. Залежність $(n^2 - 1)^{-1}$ від $(hv)^2$ плівок : (a) $(As_{40}S_{60})_{100-x}Cd_x$, (b) $(As_{40}Se_{60})_{100-x}Cd_x$.

$$R_3 = \left(\frac{n_s - n_0}{n_s + n_0} \right)^2. \quad (6)$$

Тут n_0 , n та n_s – показники заломлення повітря ($n_0 = 1$), тонких плівок (отриманий з рівняння 2) і підкладки ($n_s = 1,51$), відповідно.

Оптична ширина забороненої зони досліджуваних плівок розраховується зі співвідношення Тауца [8]

$$(\alpha hv)^{1/2} = B^{1/2}(hv - E_g), \quad (7)$$

де α – коефіцієнт поглинання, hv – енергія фотона, B – параметр, що характеризує матеріал. Слід зазначити, що залежність (4) справедлива в області високих енергій при значеннях коефіцієнта поглинання $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Значення оптичної ширини псевдозабороненої зони плівок вищенаведених складів визначено шляхом екстраполяції залежностей

$$(\alpha \cdot hv)^{1/2} \sim f(hv) \text{ до } \alpha^{1/2} \rightarrow 0.$$

Встановлено, що значення ширини забороненої зони при збільшенні вмісту кадмію зменшуються для плівок As_2S_3 від 2,41 eV до 2,27 eV, для As_2Se_3 від 1,79 eV до 1,74 eV.

Зміну показника заломлення для досліджуваних структур, також можна проаналізувати використовуючи одноосциляторну апроксимаційну модель Вемпла–Ді-Доменіко [11] :

$$n^2(hv) = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (hv)^2} \quad (8)$$

Тут E_d – дисперсійна енергія, яка відображає хімічну природу і будову речовини, E_0 – енергія ефективного дисперсійного осцилятора, яка є середньою енергією переходу зі валентного стану зони провідності до стану зони провідності, по суті є усередненою зоною провідності.

Таблиця 1

Отримані та розраховані оптичні значення параметрів

Плівка	d, μm	n	E _g , eV	E ₀ , eV	E _d , eV	f _i
As ₂ Se ₃	1,3	2,769	1,79	5,728	36,26	0,397
(As ₂ Se ₃) _{98,5} Cd _{1,5}	1,5	2,787	1,75	5,73	37,23	0,392
(As ₂ Se ₃) _{96,8} Cd _{3,2}	1,31	2,815	1,74	5,83	38,22	0,39
As ₂ S ₃	1,58	2,457	2,41	6,01	28,04	0,463
(As ₂ S ₃) _{99,6} Cd _{0,4}	1,35	2,895	2,29	4,5	30,96	0,381
(As ₂ S ₃) _{98,6} Cd _{1,4}	1,12	2,9	2,27	5,02	34,78	0,379

Побудувавши графік залежності $(n-1)^{-1}$ від $(h\nu)^2$ для досліджуваних плівок (рис. 4) і провівши пряму лінію по експериментальних точках були визначені параметри E_0 , E_d безпосередньо з нахилу лінії $(E_0 E_d)^{-1}$ та перетином E_0/E_d з вертикальною віссю. Параметри дисперсійної залежності речовини використані для оцінки ступеня іонності [12]:

$$f_i = \sqrt{\frac{E_0}{E_d}} \quad (9)$$

Аналізуючи отримані експериментальні результати видно, що при збільшенні вмісту кадмію в досліджуваних плівках дисперсійна енергія E_d збільшується, а ступінь іонності ковалентних зв'язків f_i зменшується. Ці зміни пов'язані з перебудуванням типу зв'язків, та зміцненню структури плівки. В системах As-S-Cd та As-Se-Cd введення домішки приводить до збільшення

дисперсійних параметрів і зменшення ступеня іонності, що свідчить про розупорядкування структури плівок та перебудову зв'язків ближнього порядку. Отримані та розраховані оптичні значення параметрів показано в таблиці 1.

Висновки

Модифікація кадмієм As₂S₃ та As₂Se₃ призводить до зсуву краю поглинання в довгохвильову область спектру і відповідно збільшення показника заломлення для (As₄₀S₆₀)_{100-x}Cd_x та (As₄₀Se₆₀)_{100-x}Cd_x. Легування кадмієм, також веде до зменшення енергії забороненої зони та зміщення краю поглинання в бік низьких енергій. Визначено дисперсійні параметри та ступінь іонності досліджуваних плівок, які залежать від вмісту та кількості кадмію в системі.

- [1] M.H.R. Lanokhorst, B.W.S.M.M. Ketelaars, R.A.M. Wolters, Nat. Mater. 4, 347 (2005).
- [2] A. Zakery, S.R. Elliott, J. Non-Cryst. Solids 330, 1 (2003).
- [3] E.M. Vogel, M.J. Weber, D.M. Krol, Phys. Chem. Glasses 32, 231 (1991).
- [4] B. Bureau, S. Danto, Hong Li Ma, C. Boussard Ple del, X.H. Zhang, J. Lucas, Solid State Sci. 10, 156 (2008).
- [5] Ramakanta Naik, R. Ganesan, J. Appl. Phys. 385, 142 (2014).
- [6] Г.З. Виноградова, Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидних системах (Наука, Москва, 1984).
- [7] R. Swanepoel, J. Phys. E. 16, 1214 (1983).
- [8] J. Tauc, J. Non-Cryst. Solids 8-10, 569 (1972).
- [9] Yu. I. Uhanov, Optical properties of semiconductors (Nauka, Москва, 1977).
- [10] O. S. Heavens, Optical properties of thin solid films (Dover Publications, Inc., New York, 1991).
- [11] S.H. Wemple, Jr.M. Didomenico, Phys. Rev. B. 3, 1338 (1971).
- [12] M.R. Tubbs, Phys. Stat. Sol. 41(1), 6100 (1970).

I.V. Grytsyshche¹, V.Yu. Loya¹, M.I. Kozak², I.I. Turok¹, A.M. Solomon¹

Effect of Cadmium Doping on the Optical Properties of As₂(S, Se)₃ Chalcogenide Thin Films

¹Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., 21 Universytetska Str., Uzhhorod, 88017, Ukraine, E-mail: grytsyshche@ukr.net

²Uzhhorod National University, 46 Pidhirna Str., Uzhhorod, 88000, Ukraine

As₂S₃ and As₂Se₃ chalcogenide glasses doped with cadmium were synthesized in quartz ampoules. Thin chalcogenide films based on the synthesized compounds were deposited by thermal vacuum evaporation. Optical transmission spectra of the obtained films were measured and refractive index values were determined. For the films under investigation the energy bandgap, effective dispersion oscillator energy, and dispersion energy values were determined. Based on the material dispersion parameters, ionicity degree was estimated.

С.І. Ющук¹, С.О. Юр'єв¹, В.В. Мокляк², В.Й. Ніколайчук¹,
О.М. Горіна¹, О.Б. Біленька¹

Вплив структурних дефектів епітаксійних ферит-гранатових плівок на їх магнітні властивості

¹Національний університет "Львівська політехніка", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79046, E-mail: syurjev@mail.ru
²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бул. Акад. Вернадського, 36, м. Київ, Україна, 03680 МСП

Проведено дослідження дефектів, що спостерігаються в підкладках з галій-гадолінієвого гранату (ГГГ) з орієнтаціями (110), (100) і (111) і в епітаксійно вирощених плівках залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ). Показано, що ширина лінії феромагнітного резонансу суттєво залежить від наявності дефектів в плівках ЗІГ. Встановлено, що найвищою якістю і мінімальними магнітними втратами володіють плівки ЗІГ з товщинами 2...8 мкм, вирощені на бездефектних підкладках з ГГГ орієнтації (111), що пройшли шліфовку і поліровку поверхні до 14 класу чистоти.

Ключові слова: плівки ферит-гранатів, структурні дефекти, феромагнітний резонанс.

Стаття поступила до редакції 15.04.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Монокристалічні плівки ферит-гранатів є перспективними матеріалами для застосування в мікроелектроніці [1], надвисокочастотній (НВЧ) техніці [2], в якості сенсорів магнітного поля і електричного струму [3]. В кожному окремому випадку вимагається матеріал з певною сукупністю властивостей (товщини, намагніченості, анізотропії, ширини лінії феромагнітного резонансу (ФМР) тощо), що досягається підбором оптимального хімічного складу і технологічного процесу для вирощування плівок високої якості з мінімальною кількістю дефектів.

Найбільш цікавим для застосування в НВЧ – приладах, що працюють на спінових і магнітостатичних хвилях (МСХ), є монокристалічні плівки залізо-ітрієвого гранату $Y_3Fe_5O_{12}$, які володіють однорідним розподілом внутрішнього магнітного поля і вузькою лінією ФМР. Чим вужча ширина лінії ФМР, тим менші магнітні втрати. Намагніченість насичення і поле магнітної анізотропії визначають величину робочої частоти. Якість феритової півки залежить також від однорідності її товщини і магнітних параметрів по площі феритової епітаксійної структури (ФЕС), від наявності або відсутності механічних напружень, сторонніх домішок і ростових дефектів. У зв'язку з цим становить інтерес дослідження впливу

кристалічної орієнтації підкладок і природи дефектів на якість епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату.

I. Експериментальна частина

Плівки ЗІГ вирощували шляхом ізотермічного занурення монокристалічних підкладок з галій-гадолінієвого гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ орієнтації (110), (100) і (111) в перенасичений розчин-розплав феритової шихти з використанням розчинника $PbO \cdot V_2O_5$. Розплавлення шихти і вирощування плівок проводилось у платинових тиглях. Температуру насичення (T_H) розчину-розплаву визначали як температуру початку росту півки на зануреній в нього підкладці.

Підкладки вирізали з монокристала ГГГ, вирощеного методом Чохральського, з наступною їх шліфовкою і поліровкою до 14 класу чистоти. Товщина підкладок становила 0,5 мм. Для виготовлення підкладок використовували поряд з якісними монокристалічними і такі, що мали дефекти у вигляді дислокацій і включень іридію. Поява зерен іридію трикутної або шестикутної форми (рис. 1) пов'язана з особливістю вирощування монокристалів ГГГ з застосуванням іридієвого тигля.

Для епітаксійного вирощування використовували автоматизовану установку, в якій технологічними операціями керував комп'ютер. Температура в зонах

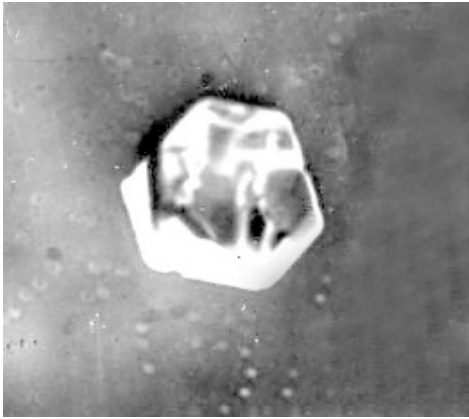


Рис. 1. Включення зерен іридію шестикутної форми на підкладці з ГГГ. Збільшення $\times 250$.

печі підтримувалась з точністю $\pm 0,1$ °С. Товщини вирощених плівок становили 2...8 мкм. Для вимірювання товщини ферит-гранатових плівок використовували оптичний інтерференційний метод. Інтерференційна картина утворюється під час вимірювання спектрів пропускання при падінні світлового променя на зразок в напрямі, близькому до нормалі. Спектри пропускання ФЕС отримували з допомогою спектрофотометрів Spesord M-40 і Spesord 75 IR. Похибка вимірювань товщини плівок не перевищувала 2 %.

Ширину лінії ФМР плівок ЗГГ вимірювали методом "магнітної ями" [4], в якому область локалізації вимірювань становить 0,4 мм. Дослідження структури і складу епітаксійних плівок проводили з допомогою електронного мікроскопа з рентгенівським аналізатором Comebah.

Морфологію поверхні плівок досліджували з допомогою металографічних мікроскопів МИМ-9 і Neophot-21 з застосуванням світлопольного, темнопольного і поляризованого освітлень. Аналіз дефектів проводили як на травлених, так і на нетравлених зразках. Травник складався з суміші рівних частин концентрованих сірчаної і ортофосфорної кислот, яка добре виявляє дислокаційну структуру кристалів при температурах травлення 423...433 К [5].

II. Вплив кристалічної орієнтації підкладок з ГГГ на ширину лінії ФМР і морфологію поверхні плівок ЗГГ

В нашій роботі [6] було вивчено вплив якості обробки, виду і кількості дефектів підкладок з ГГГ орієнтації (111) на ширину лінії ФМР плівок ЗГГ. Було показано, що плівки товщиною 5 мкм, вирощені на підкладках з ГГГ (111), підданих механічній шліфовці і поліровці, хіміко-механічній і хімічній поліровці, і володіючих низькою дефектністю, мають вузьку лінію ФМР в межах 0,3...0,5 Е.

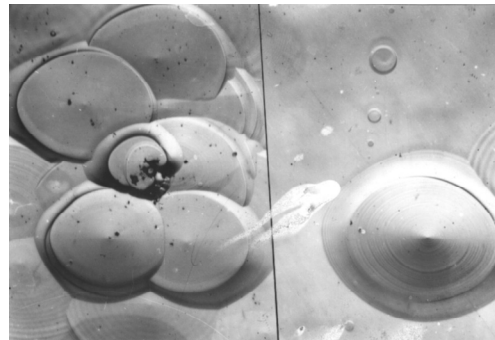


Рис. 2. Конусоподібні горбки-спіралі на поверхні плівок ЗГГ орієнтації (110). Збільшення $\times 400$.

Нижче наведені порівняльні результати дослідження плівок ЗГГ, вирощених з одного розчину-розплаву шихти на підкладках з ГГГ орієнтацій (110), (100) і (111), виготовлених по однакової технології.

При використанні підкладок (110) температура насичення розчину-розплаву була нижчою від T_n при використанні підкладок (111) на 10 К. Швидкість росту плівок (110) дуже мала, становить 0,05 мкм/хв і слабо залежить від ступеня переохолодження розчину-розплаву. На поверхні плівок (110) спостерігаються спіралі росту, очевидно, пов'язані з гвинтовими дислокаціями (рис.2). При зростанні перенасичення розчину-розплаву в структурі ЗГГ-плівок (110) спостерігаються врошені кристаліти ортофериту ітрію, які з'являються в об'ємі розплаву внаслідок спонтанної кристалізації. Товщини вирощених плівок (110) не перевищували 2 мкм.

Для бездефектної плівки орієнтації (111) ширина лінії ФМР $\leq 1,0$ Е, а у випадку плівки ЗГГ орієнтації (110) вона зростає до 7,5 Е. Очевидно, це обумовлено значною кількістю скупчень конусоподібних горбків-спіралей на поверхні плівки (110) (рис.2) і підвищеним вмістом іонів Pb^{2+} , пов'язаним з малими швидкостями росту і великими переохолодженнями розчину-розплаву [7].

Ріст плівок ЗГГ на підкладках орієнтації (100) відбувається за механізмом зародкування. Швидкість росту таких плівок порівняно з плівками орієнтації (111) при тих же переохолодженнях є більшою в 1,3 рази. Поверхня плівок (100) шорстка з спіральними горбками, причому, при зростанні перенасичення розчину-розплаву розміри горбків зменшуються. Плівки з товщинами більше 5 мкм практично непрозорі у видимій області світла через велике внутрішнє поглинання і розсіювання на шорсткій структурі. Це унеможливує визначення товщини епітаксійних шарів (100) ЗГГ оптичним методом.

Для плівок ЗГГ орієнтації (100) ширина лінії ФМР є значною і становить 2,5 Е, що пояснюється недосконалістю структури плівок, які виростають за механізмом зародкування. Нерівна, шорстка поверхня перешкоджає поширенню спінових хвиль в епітаксійному ферит-гранатовому шарі, тому ці плівки є непридатними для застосування в НВЧ-техніці.

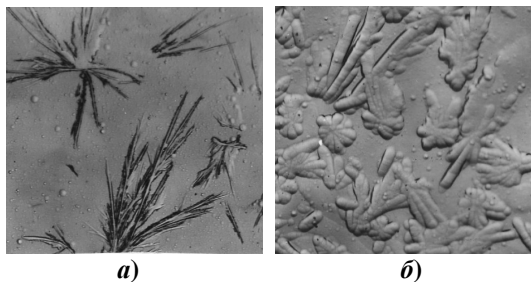


Рис. 3. Мікрофотографії дендритних кристалітів: *a* - в підкладці з ГГГ ($\times 200$); *б* - в плівці ЗГГ ($\times 200$).

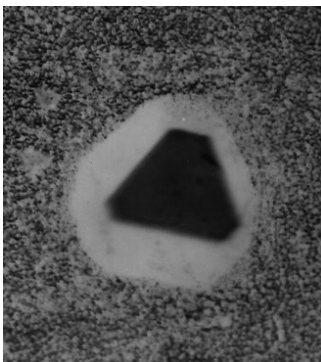


Рис. 4. Вихід зерна іридію на поверхню ферит-гранатової плівки ($\times 250$).

III. Дефекти підкладок та їх вплив на якість ферит-гранатових плівок

Щоб виростити феритові плівки високої якості, необхідно особливу увагу приділяти вибору підкладок. Невідповідність між параметрами решітки в системі плівка-підкладка веде до утворення дислокацій і механічних напружень, які негативно впливають на поширення і характеристики МСХ [8]. Великі механічні напруження призводять до появи тріщин і руйнування плівки, яке відбувається у випадку, коли різниця параметрів решіток плівки і підкладки $\Delta a \geq 0,018 \text{ \AA}$ [9]. Механічні напруження можна зменшити, якщо підігнати параметр решітки плівки $a_f = 12,376 \text{ \AA}$ до параметра підкладки з ГГГ $a_s = 12,382 \text{ \AA}$ шляхом уведення в структуру плівки іонів з великими радіусами (Pb^{2+} , Pt^{4+} , La^{3+} , Gd^{3+} та ін.) [10,11]. Так, при упродовженні іонів свинцю в плівку ЗГГ параметр її кристалічної решітки збільшується на $0,013 \text{ \AA}$ на кожний ваговий відсоток Pb^{2+} [9]. Зазвичай, кількість свинцю, необхідна для усунення різниці параметрів решіток в системі плівка ЗГГ – підкладка з ГГГ, знаходиться в межах 0,5...1,0% ваг.

На напруження в плівці впливає також невідповідність температурних коефіцієнтів лінійного розширення плівки і підкладки, причому цей вплив проявляється в найбільшій мірі при температурах, коли різниця в параметрах решіток досягає великих значень.

Максимально допустимі напруги в плівці обумовлюють її товщину. Якщо для плівок ЗГГ, що

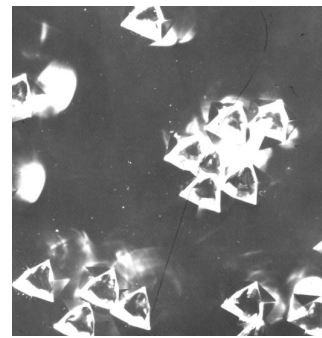


Рис. 5. Темнопольне зображення дислокаційних ямок травлення на плівці ЗГГ ($\times 150$).

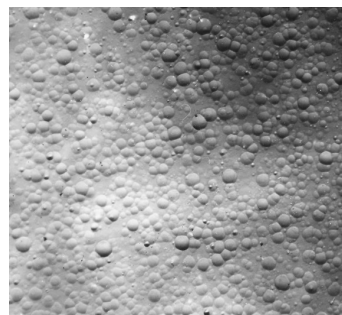


Рис. 6. Луската структура поверхні плівки ЗГГ ($\times 200$).

знаходяться в розтязі, напруга становить значення $\leq 3 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$, тріщини не спостерігаються і при товщинах до 10 мкм [1]. Згідно [12] внесок механічних напружень в зростання ширини лінії ФМР плівок ЗГГ становить 0,2 Е. Спостерігалось сильне загасання феромагнітного резонансу, викликане механічними напруженнями при деформації плівки.

Дефекти, пов'язані з недосконалістю підкладок, безпосередньо залежать від якості кристалів ГГГ і технології їх обробки. До дефектів кристалів, які успадковуються епітаксійними плівками, належать дендритна ліквіація, включення інших фаз, дислокації, подряпини тощо. Ліквіація – неоднорідність хімічного складу і, як наслідок, структури кристала, що приводить до виникнення напружень, пов'язаних з локальними змінами параметра кристалічної решітки підкладки. Дендритні кристаліти в основному розміщуються на краях підкладок (рис. 3,*a*), де спостерігаються ділянки з підвищеною густиною дислокацій.

Плівка ЗГГ, вирощена на такій підкладці, повторює її рельєф в тих же периферичних зонах (рис. 3,*б*). Зазвичай спостерігається відхилення орієнтації кристалітів від орієнтації матриці підкладки, що приводить до локальних відхилень від заданого напрямку осі магнітної анізотропії в плівках ЗГГ [5].

Виникнення дендритних включень пов'язують з порушенням хімічного складу в периферичних зонах кристалів [5]. Проведений нами поелементний мікрозондовий аналіз областей з дендритними включеннями в підкладках з ГГГ не виявив відхилень складу від стехіометричного. В той же час

зафіксована присутність дендритних кристалітів переважно в місцях з підвищеною густиною дислокацій дає привід пов'язати їх з наявністю напружених областей кристала.

Якщо в підкладці присутні зерна іридію (рис.1), то в місцях їх виходу на поверхню підкладки плівка ЗІГ не росте. На рис.4 показано вихід зерна іридію на поверхню ферит-гранатової плівки.

Навколо зерен іридію в плівці ЗІГ виникають дислокації, які створюють напружені області. При травленні такої плівки ЗІГ в гарячій ортофосфорній кислоті на протязі 5 хв. напружена область навколо включення іридію повністю витравлюється (рис.4).

IV. Ростові дефекти плівок ЗІГ

До дефектів росту плівок належать дефекти, обумовлені технологічними особливостями рідкофазної епітаксії. Під час епітаксійного росту можливе утворення ямок травлення на плівках в місцях напружень. На рис.5 наведено темнопольне зображення ямок травлення. Навколо скупчення ямок видно поля напружень. Часто на границі розділу розплав-атмосфера активні пари РbО осаджуються на підкладку у вигляді конденсованих крапель і реагують з її поверхнею, створюючи шорсткості, і в кінцевому рахунку – лускату структуру поверхні плівки (рис.6).

У ряді випадків при рідкофазній епітаксії можливе захоплення крапель розчину - розплаву на кінцевій стадії росту плівки. Внаслідок великого градієнта температури відбувається спонтанна кристалізація крапель. На рис.7,а наведена крапля зі сходинок і з розтравленою парами РbО поверхнею. Сходинок на краплі утворились від обертання підкладки. В деяких випадках на краплях спостерігаються включення ромбоподібних кристаліків (рис.7,б).

В роботі [13] такі включення ідентифікувались як кристаліки РbО, осаджені на підкладку на перших стадіях росту плівки. При наступних стадіях росту кристаліки заростають феритовою плівкою. Часто краплі викликають розтріскування і потовщення плівок, що приводить до неоднорідності їх магнітних властивостей.

Включення інших фаз в ферит-гранатових плівках виникають від неправильного вибору технологічних коефіцієнтів $R_1...R_4$, які визначають склад розчину-розплаву [14]. Виникнення в плівці первинної фази – частинок гранату, за складом близьких з плівкою, відбувається, якщо розчин-розплав тривалий час знаходиться в перенасиченому стані. Включення вторинних фаз, наприклад, ортофериту, магнетопломбіту або гематиту можуть приєднуватись до плівки в процесі її видалення з розчину-розплаву після завершення процесу вирощування. Корируючи молярні коефіцієнти $R_1...R_4$, можна запобігти осадженню інших фаз. Однак, при вирощуванні плівок з розплавів, що містять активні оксиди РbО-В₂О₃, дуже важко уникнути дефектів, які виникають внаслідок часткового розчинення підкладки з ГГГ. Внаслідок

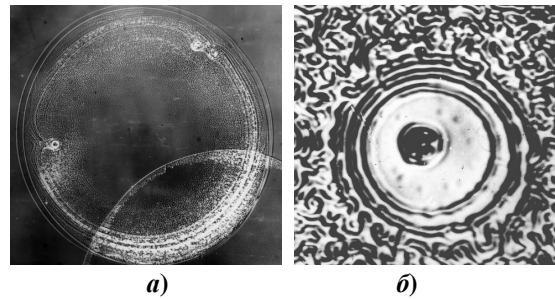


Рис. 7. Краплі розчину-розплаву на плівці ЗІГ зі сходинок(а, б), протравленою поверхнею (а) і включеннями чужерідних кристаліків (б). а: $\times 150$, б: $\times 250$.

цього розчин-розплав збагачується іонами галію і гадолінію, а у вирощеній плівці з'являється неоднорідний по товщині і хімічному складу шар [15].

Зростання магнітних втрат в плівках ЗІГ може бути викликано входженням в їх структуру іонів свинцю Рb²⁺ і платини Рt⁴⁺. Ці іони потрапляють в плівку з розчинника РbО-В₂О₃ і від часткового розчинення платиного тигля. Нами встановлено [7], що захоплення іонів Рb²⁺ і Рt⁴⁺ плівкою під час росту зростає при збільшенні швидкості росту, яка є пропорційною до ступеня переохолодження розплаву. Для кожного складу розплаву існує швидкість росту, при якій вирощена плівка характеризується мінімальним значенням ширини лінії ФМР. Поява цих мінімумів пояснюється рівноважним входженням в плівку домішок свинцю і платини, при якому виникає зарядова компенсація іонів Рb²⁺ і Рt⁴⁺. Нами підібрані технологічні режими, при яких виростають плівки ЗІГ з низькими значеннями ширини лінії ФМР, рівними 0,22...0,40 Е [15].

Крім структурних дефектів і сторонніх домішок суттєвими недоліками вирощених плівок є їх різнотовщинність і розкид магнітних параметрів по площі ФЕС. Різнотовщинність виникає через неоднакові швидкості росту плівки на різних ділянках підкладки, що, у свою чергу, обумовлено нерівномірним надходженням феритоутворюючих компонентів з розчину-розплаву в зону росту. При вирощуванні заміщених ЗІГ-плівок може спостерігатися розкид магнітних параметрів не тільки по площі, але й по товщині плівки [16].

Отже, магнітні властивості і якість епітаксійних ферит-гранатових плівок в рівній мірі залежать від правильного вибору режимів і акуратності проведення всіх технологічних операцій, починаючи з вирощування монокристалів ГГГ і виготовлення підкладок, і закінчуючи вирощуванням епітаксійних плівок. При урахуванні всіх факторів, які впливають на якість вирощуваних плівок, метод рідкофазної епітаксії дозволяє отримати практично бездефектні феритові епітаксійні структури.

Висновки

Найбільш структурно досконаліми з найкращими магнітними властивостями є епітаксійні

плівки ЗГ, вирощувані на підкладках з ГГГ орієнтації (111). Ширина лінії ФМР плівок ЗГ, вирощених на підкладках з орієнтаціями (110) і (100) велика і становить 7,5 і 2,5 Е, відповідно, по причині їх значної дефектності, обумовленої дислокаціями і влученнями кристалітів з іншою структурою. Це робить такі плівки непридатними для застосування в техніці. Для отримання плівок ЗГ з шириною лінії ФМР в межах 0,3...0,5 Е необхідно їх вирощувати на бездефектних підкладках орієнтації (111), які пройшли обробку поверхні до 14 класу чистоти.

Ющук С.І. – доктор технічних наук, професор кафедри фізики;
Юр'єв С.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;
Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник спільної навчально-наукової лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім.Г.В. Курдюмова НАН України та ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”;
Ніколайчук В.Й. – асистент кафедри вищої математики;
Горіна О.М. – кандидат педагогічних наук, доцент кафедри фізики;
Біленька О.Б. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики.

- [1] А.М. Балбашов, А.Я. Червоненкис, Магнитные материалы для микроэлектроники (Энергия, Москва, 1979).
- [2] С.И. Ющук, С.А. Юрьев, П.С. Костюк, В.И. Бондар, ТКЭА 57(3), 22 (2005).
- [3] S.V. Ubizskii, I.M. Syvorotka, P.M. Vetoshko, 10-th Intern. Conf. on Thin Films, Salamanca (Spain) 9 (1996).
- [4] Н.Г. Солухин, С.М. Брагин, В.Г. Тугарин, Обзоры по электронной технике, серия “Материалы” 1, 32 (1989).
- [5] P. Chaundhari, JEEE Transactions on magnetics 8(9), 333 (1972).
- [6] С.И. Ющук, П.С. Костюк, В.И. Лобойко, Неорганические материалы 38(2), 233 (2002).
- [7] С.И. Ющук, УФЖ 44(9), 1099 (1999).
- [8] Н.И. Ляшенко, В.М. Талалаевский, Л.В. Чевнюк, Радиотехника и электроника 42(5), 635 (1997).
- [9] W. Tolksdorf, G. Bartels, G. Espinosa, P. Holst, D. Mateika, F. Welz, Journ. Cryst. Growth 17, 322 (1972).
- [10] H. Levinstein, S. Licht, R. Landorf, S. Blank, Appl. Phys. Lett. 19(11), 486 (1971).
- [11] M.F. Elliott, AIP Conf. Proc. 29(4), 115, (1976).
- [12] R.C. Linares, E.L. Sloan, Journ. Cryst. Growth 27(2), 249 (1974).
- [13] M. Pardavi-Horvath, Prog. Crystal Growth Character 5, 175 (1982).
- [14] S.L. Blank, J.W. Nielsen, Journ. Cryst. Growth 17(0), 302 (1972).
- [15] С.И. Ющук, ЖТФ 69(12), 62 (1999).
- [16] А.С. Камзин, Ю.Н. Мальцев, ФТТ 39(7), 1248 (1997).

S.I. Yushchuk¹, S.O Yuryev¹, V.V. Moklyak², V.J. Nikolaychuk¹,
 O.M. Gorina¹, O.B. Bilenka¹

Influence of Structural Defects in Epitaxial Ferrite-Garnet Films on their Magnetic Properties

¹National university “Lvivska politehnika”, 12, Bandery St, Lviv, 79046 E-mail: syuryev@mail.ru
²G.V. KurdyumovInstituteforMetalPhysics, N.A.S. ofUkraine, 36 AcademicianVernadskyBoulevard, UA-03680 Kyiv-142, Ukraine

The study of defects observed in substrates with gadolinium gallium garnet (GGG) with orientations (110), (100) and (111) and in epitaxial films grown of iron-yttrium garnet (YIG) were investigation. It is shown that the line width ferromagnetic resonance strongly depends on the presence of defects in YIG films. It was established that the highest quality and minimal magnetic losses have YIG films with a thickness of 2...8 μm grown on GGG defect-free substrates with orientation (111), which were grinding and polishing the surface to 14 grade purity.

Keywords: ferrite-garnet film, structural defects, ferromagnetic resonance.

Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, В.І. Маковишин, А.І. Ткачук

Явища переносу у тонких плівках SnTe легованих стибієм

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

Досліджено вплив товщини тонких плівок на основі сполук SnTe:Sb, осаджених на ситалових підкладках на їх структуру і механізми розсіювання носіїв струму. Встановлено, що домінуючу роль відіграє розсіювання носіїв струму на поверхні зумовлене збільшенням розмірів нанокристалітів із товщиною парофазних структур.

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

Стаття постуила до редакції 07.04.2015 ; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Станум телурид широко застосовуються в напівпровідниковій техніці. Також він є перспективним як термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500 - 750) [1,2]. Отримання тонкоплівкового матеріалу у значній мірі розширює межі практичного застосування. Ще до тепер залишається до кінця нерозв'язаною задача про стабільність у часі електричних параметрів. Крім того, при витримці плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями р-типу провідності [3].

У даній роботі досліджено закономірності зміни термоелектричних параметрів плівок станум телуриду отриманих із парової фази їх товщини на ситалових та слюдяних підкладках.

I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу SnTe:Sb зі вмістом стибію 1 ат.% у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та ситалу. Температура випарника складала $T_v = 870$ К, а температура підкладок $T_p = 470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (5 - 480) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах

у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю побудови графіків часових і температурних залежностей. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

II. Результати експерименту

На рис. 1, I-IV наведено АСМ-зображення поверхні наноструктур SnTe:Sb зі вмістом стибію 1 ат.%. Видно, що парофазний конденсат сформований із нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми.

Встановлено, що середні розміри нанокристалітів із товщиною конденсату збільшуються (рис. 1, рис. 2). Тип підкладки не значно впливає на форму та розміри нанокристалітів але для структур на ситалових підкладках розміри зерен з товщиною зростають дуже повільно, на відміну від структур на слюді (рис. 2). Також слід відзначити що тонкі плівки отримані на слюді характеризуються неоднорідною структурою, з наявністю поодиноких пірамідальних виступів.

Явища переносу у тонких плівках SnTe легованих стибієм

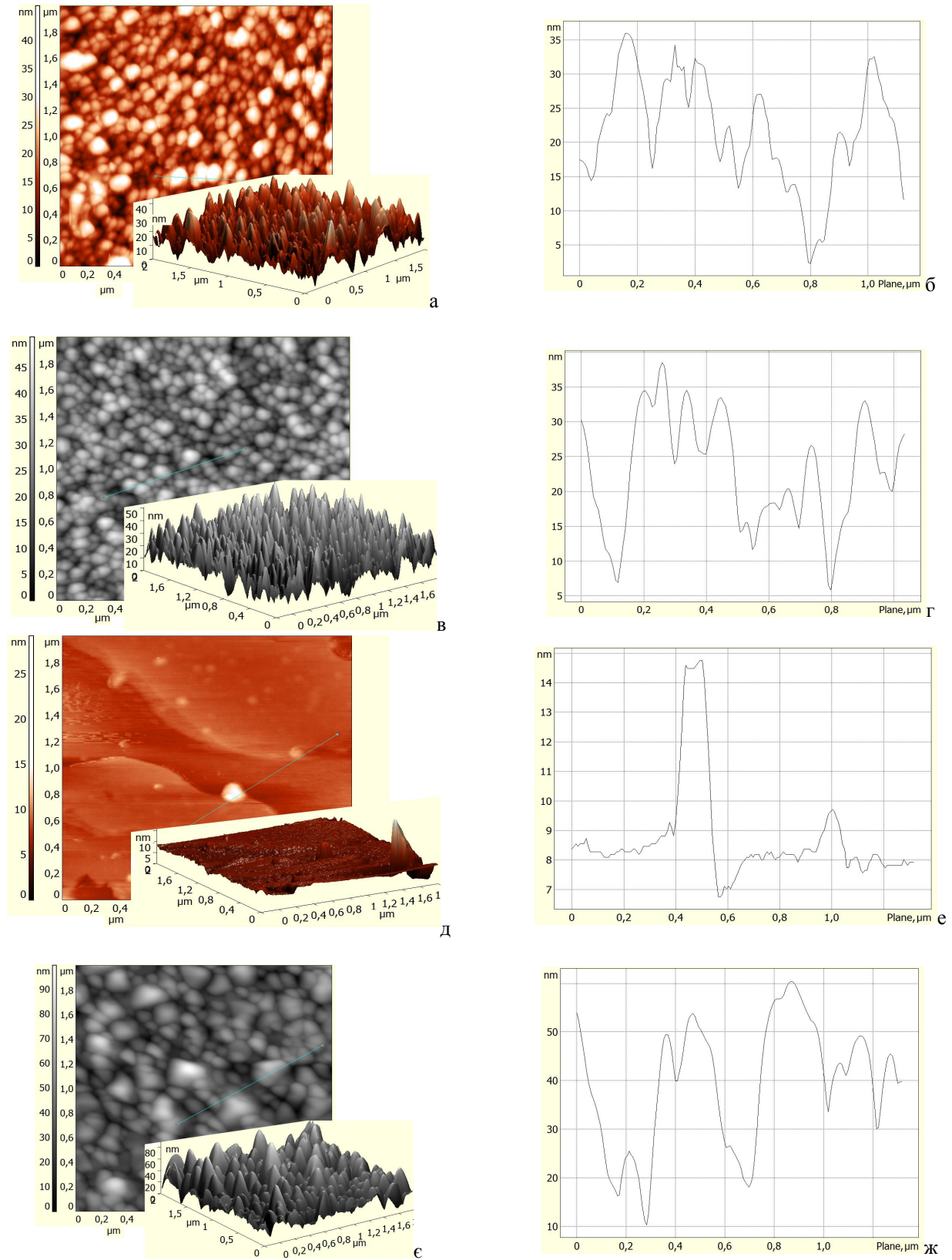


Рис. 1. 2D і 3D АСМ-зображення та профілограми поверхні плівок: SnTe:Sb – а,б,в,г - на ситалі; д,е,є,ж – на слюді. Товщина плівок д, нм: 270 (а,б), 1350 (в,г); 270 (д,е), 2160 (є,ж).

Що стосується товщинних залежностей електричних параметрів парофазних конденсатів, то вони зводяться до наступного. Питома електропровідність (σ) із товщиною (d) (зменшенням $1/d$) зростає для всіх досліджуваних структур (рис. 3).

Рухливість носіїв струму (μ) конденсатів адекватно змінюється із товщиною (d) (рис. 4): дещо зростає із збільшенням d . Останнє добре корелює також із характером зміни розмірів нанокристалітів: – характерна насиченість їх значень для конденсатів при $d > (1000-3000)$ нм (рис. 2).

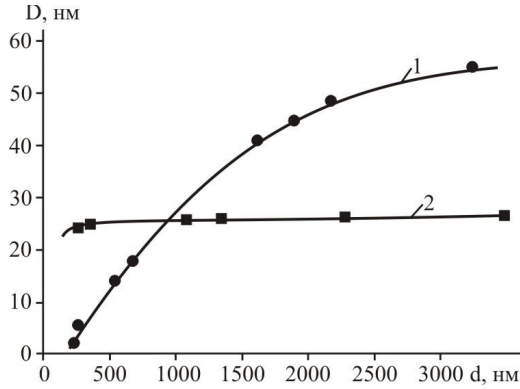


Рис. 2. Залежність середніх розмірів нанокристалітів у нормальному до поверхні напрямку (D) від товщини (d) плівок SnTe:Sb(1 ат.% Sb): 1,● –слюда-мусковіт, 2,■ – ситал.

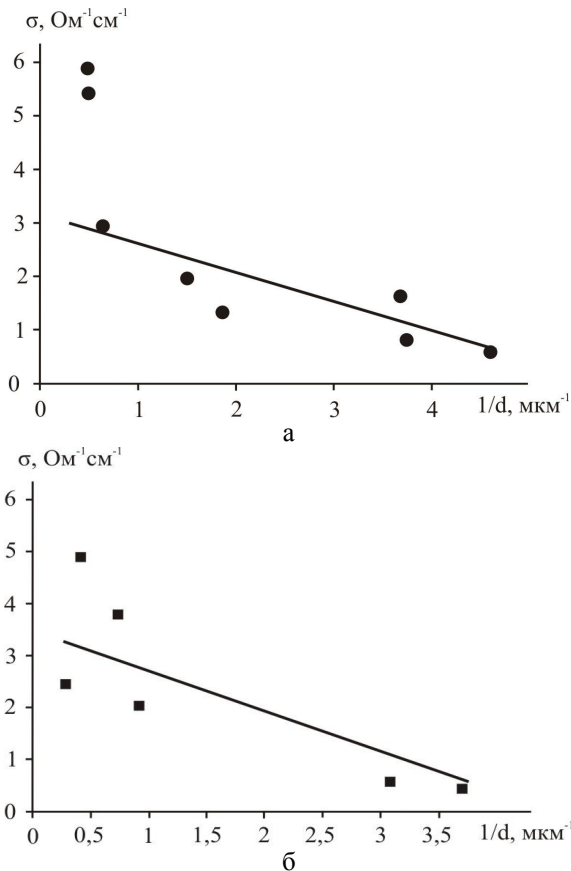


Рис. 3. Залежність питомої провідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) для плівок SnTe:Sb(1 ат.% Sb):а,● –слюда-мусковіт, б,■ – ситал.

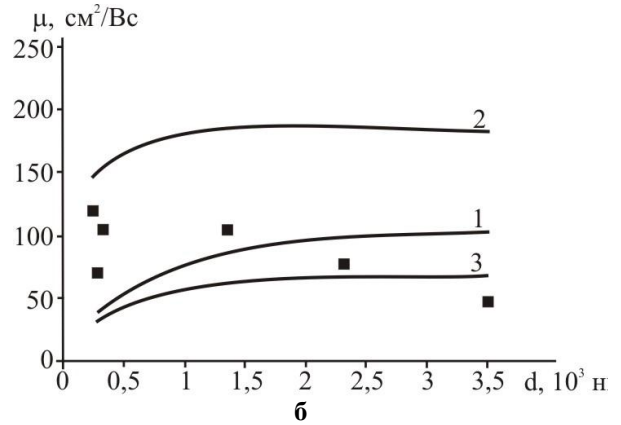
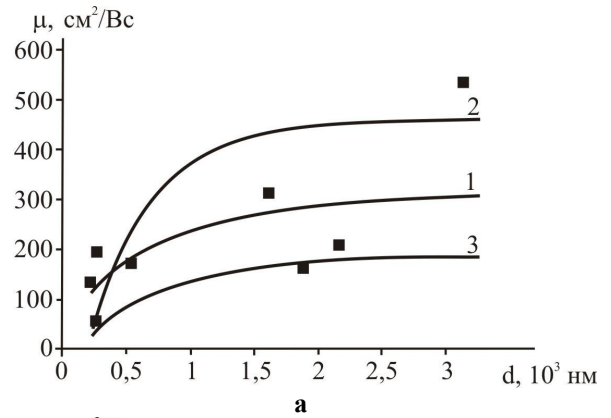


Рис. 4. Залежність рухливості носіїв струму (μ) від товщини (d) для свіжовирощених плівок SnTe:Sb(1 ат.% Sb): а,● –слюда-мусковіт, б,■ – ситал. Рухливість носіїв при врахуванні: 1 – розсіювання на поверхні (μ_n); 2 – розсіювання на межах зерен (μ_3); 3 – сумарна рухливість (μ) згідно (1). Точки – експеримент.

III. Обговорення результатів

Відносно товщинних d -залежностей структурних і електричних параметрів конденсатів (рис. 3 – рис. 5), то їх можна пояснити механізмами розсіювання носіїв струму на міжзеренних межах та поверхні [5]. Так, зокрема, за умови переважання розсіювання носіїв струму на поверхні (μ_n) і межах зерен (μ_3) загальна рухливість носіїв струму (μ) у плівках визначається правилом Маттісена [5]. Якщо концентрація носіїв і ефективна маса є сталими, тоді

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_3}, \quad (1)$$

де μ – експериментально визначена рухливість.

Час між двома актами розсіювання на межах кристалітів τ_3 визначається як

$$\tau_3 = Dv^{-1}, \quad (2)$$

де v – теплова швидкість носіїв. При цьому згідно [4]:

$$\mu_3 = \frac{2q}{h} D \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (3)$$

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

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

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

Тут λ – середня довжина вільного пробігу носіїв, μ_v – рухливість об'ємного матеріалу.

Згідно моделі Тейлора [6] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації τ_0 таким чином, що $\lambda = \tau_0 v$, де λ – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці. Тоді

$$s = s_0 \left[1 - \frac{3}{8} I \frac{(1-P)}{d} \right]. \quad (5)$$

Тут σ_0 – питома електропровідність у нескінченно товстій плівці. Рівняння (5) виражає пряму лінію $y = A \pm Bx$ у координатах $\sigma \sim d^{-1}$, де $A = \sigma_0$;

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

Із рівняння (5) випливає, що пряма лінія пересікає вісь ординат при $d^{-1} \rightarrow 0$ у точці, що визначає σ_0 . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину λ . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто $P=0$), то можна визначити λ і σ_0 . Знаючи довжину вільного пробігу (λ) (рис. 3), та використавши формулу (4) маємо залежність поверхневої рухливості μ_n від товщини. Аналогічно за середніми розмірами кристалітів (D) та експериментальне значення концентрації (n_n) із виразу (3) отримаємо величину рухливості яка враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах (μ_s) (рис. 4).

Для кімнатних температур згідно експериментальних залежностей питомої електропровідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) конденсатів (рис. 3) середня довжина вільного пробігу λ носіїв струму розрахована згідно моделі Тейлора, для тонких плівок на основі SnTe:Sb на ситалі складає ~ 60 нм, а для плівок на слюді ~ 45 нм, що пов'язано з різною структурною досконалістю конденсатів (рис. 1).

На основі аналізу результатів досліджень (рис. 3) можна стверджувати, що основний внесок у рухливість носіїв заряду дає дифузне розсіювання на поверхні (μ_n) (рис. 4 – криві 1), вплив міжзеренних меж (μ_s) значно менший завдяки зростанню розмірів зерен.

Висновки

1. Досліджено залежності розмірів нанокристалітів питомої провідності та рухливості носіїв струму у тонких плівках на основі сполук SnTe:Sb у залежності від їх товщини та хімічного складу.

2. Визначено середню довжину вільного пробігу носіїв струму та їх рухливості при розсіюванні на поверхні та міжзеренних межах нанокристалітів.

3. Показано, що домінуючими механізмами є розсіювання носіїв на поверхні, а не на міжзеренних межах, що пов'язано із значними розмірами нанокристалітів у тонко плівкових структурах.

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

Дане дослідження частково фінансується Відділом Громадської Дипломатії НАТО у рамках програми “Наука заради миру” (NATO.NUKR.SFPP984536)

Дзундза Б.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Костюк О.Б. – аспірант;

Маковишин В.І. – аспірант;

Ткачук А.І. – старший лаборант НДЦНМ

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк, Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [2] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская, Физика и технология тонких пленок (Вища школа, Львов, 1988).
- [3] Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Я.С. Яворський, Фізика і хімія твердого тіла 12, 346 (2011).
- [4] Поверхностные свойства твердых тел. Под. ред. М. Грина (Мир, Москва, 1972).
- [5] P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan, Phys. Stat. Sol. (a), 87(341), 341 (1985).
- [6] Д.М. Фреїк, І.І. Чав'як, Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, Фізика і хімія твердого тіла 13(1), 73 (2012).
- [7] C.R. Tellier, A.J. Tossier, C. Boutrit, Thin Solid Films 44, 201 (1977).

Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, В.І. Маковишин, А.І. Ткачук

B.S. Dzundza, O.B. Kostyuk, V.I. Makovyshyn, A.I. Tkachuk

Transport Phenomena in thin Films of SnTe Doped Stibium

*Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,
e-mail: fcss@pu.if.ua*

The influence of the thickness of thin films based on compounds SnTe: Sb, deposited on Sital substrates at their structure and mechanisms of carrier scattering are researched. The dominant role of scattering on the surface due to the increasing size of nanocrystals with increasing of thickness vapor-phase structures are defined.

Keywords: tin telluride, scattering mechanisms, mobility, surface, nanostructure.

Я.В. Зауличний¹, В.Я. Ільків¹, Ю.В. Яворський¹, О.І. Дудка¹,
В.І. Зарко², М.В. Карпець³

Вплив механоактивації сумішей нанопорошків $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на їх морфологію та енергетичний розподіл валентних електронів

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», інженерно-фізичний факультет, вул. Політехнічна 35, Київ, 03056, Україна, born1987@ukr.net.

²Національна Академія Наук України. Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка, вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, vzarko@ukr.net.

³Національна Академія Наук України. Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича, вул. Крижанівського, 3, Київ, 03680, Україна, mkarpets@ukr.net

Проведено аналіз морфологічних характеристик структури нанорозмірних сумішей $x\text{-Al}_2\text{O}_3 + y\text{-SiO}_2$ ($x = 0,2; 0,3; 0,75; y = 0,8; 0,7; 0,25$) до і після механоактивації. При дослідженні точкового хімічного складу виявили, що в наслідок механоактивації у структурі композитів утворюються агломерати, де одночасно присутні наночастинки оксидів кремнію та алюмінію. Зміни морфології структури підтверджуються перерозподілом валентних Op -, $Sisd$ - та $Alsd$ - електронів сумішей в результаті механоактивації.

Ключові слова: Al_2O_3 , SiO_2 , скануюча електронна мікроскопія, механоактивація, точковий хімічний аналіз, електронні стани.

Стаття постуила до редакції 11.04.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Нанооксиди кремнію та алюмінію володіють цілим комплексом унікальних сорбційних, фото-каталітичних, фото-деструктивних, електрохімічних, пігментних та інших властивостей [1-7]. Дослідження залежності енергетичних розподілів валентних електронів [8-9] показали, що відбувається звуження розподілу $O2p$ - незв'язуючих електронів внаслідок диспергування цих матеріалів до нанорозмірів. Порівняльний аналіз OKa -, $SiLa$ - та $AlLa$ - спектрів емісії сумішей $x\text{-Al}_2\text{O}_3 + y\text{-SiO}_2$ до і після механоактивації [10] виявив, що в механоактивованих сумішах зростає заселеність Op -станів кисню за рахунок переносу електронів від катіонів кремнію та алюмінію. При цьому в композитах з $0,2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,8\text{SiO}_2$ заселеність зростає за рахунок заповнення Op -станів, тоді як, при збільшенні вмісту оксиду алюмінію в $0,3\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SiO}_2$, заселеність зростає ще й за рахунок заповнення високоенергетичних Op - незв'язуючих станів. В зв'язку з цим важливо з'ясувати морфологічний аспект взаємодії між наночастинками. Для цього необхідно порівняти результати електронно-мікроскопічних досліджень морфології наночастинок звичайних і

механоактивованих сумішей з різним співвідношеннями компонент.

I. Матеріали та методи дослідження

Для аналізу морфологічних характеристик використовувалися ті ж самі зразки, які були отримані для вивчення електронної структури представлених в роботі [10].

Дослідження морфології та структури нанокіпозитів проводилися на скануючому електронному мікроскопі РЕМ-106И. Зображення поверхні об'єктів дослідження отримували з високою просторовою роздільною здатністю та глибиною різкості у відбитих (BSE) та вторинних (SE) електронах, а також отримали інформацію про хімічний склад по поверхні та в вибраних точках. Границі допустимої відносної похибки вимірювання масової частки елементу в діапазоні від ^{12}Mg до ^{92}U у складі масивних зразків, становить не більше:

$\pm 4\%$ для елементів з діапазоном масової частки більше 10% ;

$\pm 20\%$ для елементів с діапазоном масової частки більше 1% до 10% ;

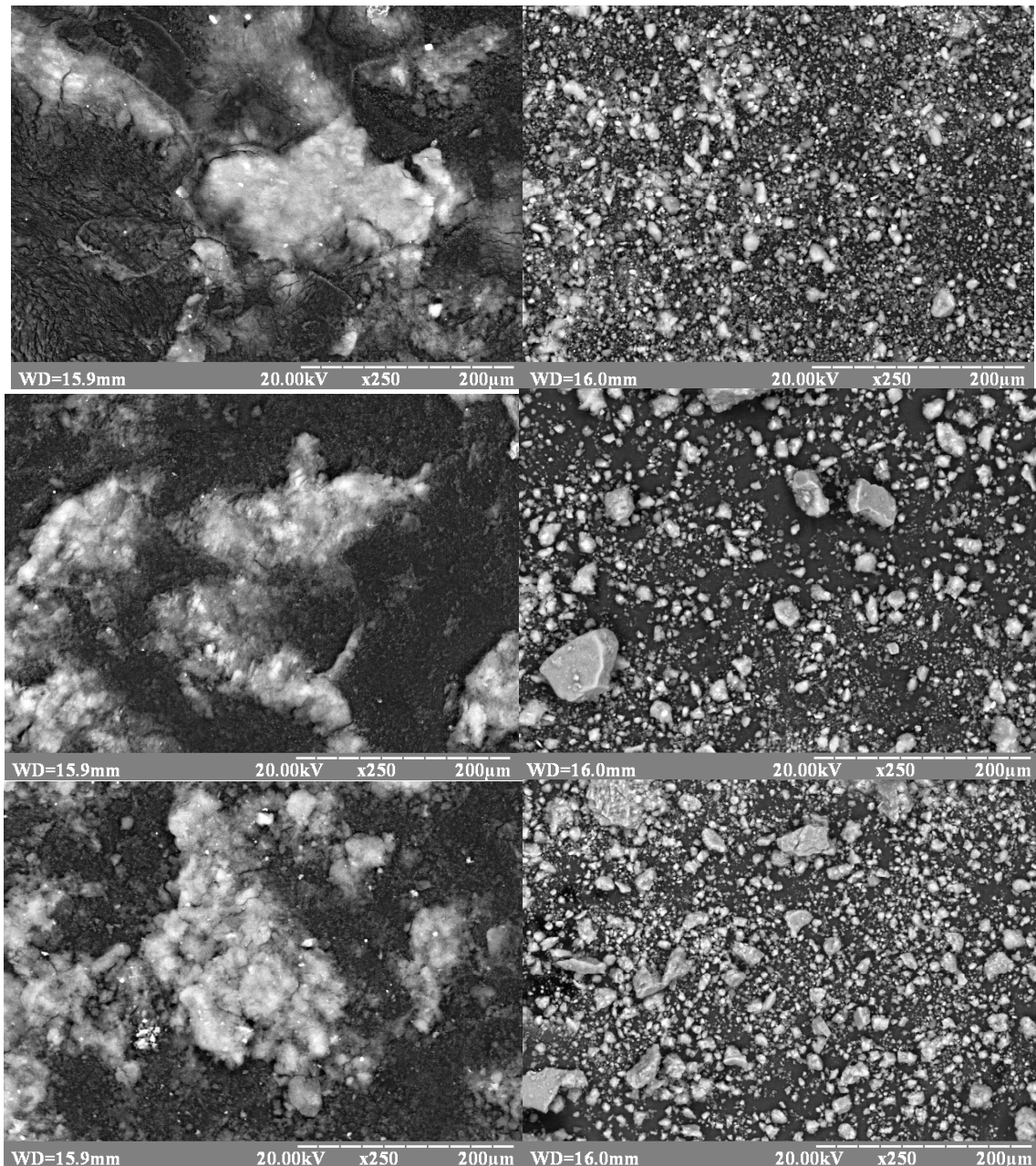


Рис. 1. СЕМ зображення нанокompозитів, з різним масовим співвідношенням компонент до та після механоактивації, при збільшенні в $\times 250$ разів: (а)- $0,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,8 \text{ SiO}_2$; (г)- $0,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,8 \text{ SiO}_2$ МХА; (б)- $0,3 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{ SiO}_2$; (д)- $0,3 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{ SiO}_2$ МХА; (в)- $0,75 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,25 \text{ SiO}_2$; (е)- $0,75 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,25 \text{ SiO}_2$ МХА.

$\pm 50\%$ для елементів с діапазоном масової частки від $0,1\%$ до 1% .

Для детального вивчення морфології і мікроструктури було зроблено фотографії при збільшеннях $\times 100$, $\times 250$, $\times 500$, $\times 1000$ та $\times 2500$.

II. Результати досліджень

При дослідженні зображень отриманих з допомогою скануючої електронної мікроскопії при збільшенні в 250 разів (рис. 1) видно, що звичайні суміші практично не відрізняються, окрім збільшення кількості світлих часточок оксиду алюмінію, згідно з проведеним точковим хімічним аналізом, який було проведено для всіх зразків і

приведено результати для сумішей $0,2\text{Al}_2\text{O}_3+0,8\text{SiO}_2$ до і після механоактивації (рис. 2 а, б, табл. 2). Це також узгоджується із загальним хімічним аналізом (табл. 1.), збільшується кількість алюмінію по відношенню до кремнію, які практично співпадають із розрахунковими при виготовленні звичайних сумішей. Оскільки оксиди алюмінію і кремнію мають велику питому поверхню, тому в звичайній суміші видно їх об'єднання в «хмари» (рис. 1 а, б, в). Тоді як, у механоактивованих композитів видно, що наночастинки об'єдналися в агломерати, з певною формою і розмірами (рис. 1, г, д, е). Також слід зазначити, що із збільшенням кількості Al_2O_3 в композитах, видно, що утворюються великі структуровані агломерати з чіткими краями, в яких одночасно присутні кремній і алюміній (рис. 2 б,

Склад, метод отримання та загальний хімічний аналіз композитів

Об'єкти дослідження	Склад зразків, %	Метод синтезу	Хімічний аналіз			
			Al	Відносна похибка, %	Si	Відносна похибка, %
sa20z	20% Al ₂ O ₃ +80%SiO ₂	Звичайне змішування	17,3	5,6	78,7	4,4
sa20m	20% Al ₂ O ₃ +80%SiO ₂	Механо-активація	21,9	6,2	78,1	3,5
sa30z	30% Al ₂ O ₃ +70%SiO ₂	Звичайне змішування	27,8	6,8	72,2	4,8
sa30m	30% Al ₂ O ₃ +70%SiO ₂	Механо-активація	28,2	6,3	71,8	3,9
sa75z	75% Al ₂ O ₃ +25%SiO ₂	Звичайне змішування	74,1	4,8	25,9	9,8
sa75m	75% Al ₂ O ₃ +25%SiO ₂	Механо-активація	76,8	4,4	23,2	13,6
Відносна похибка	5%					

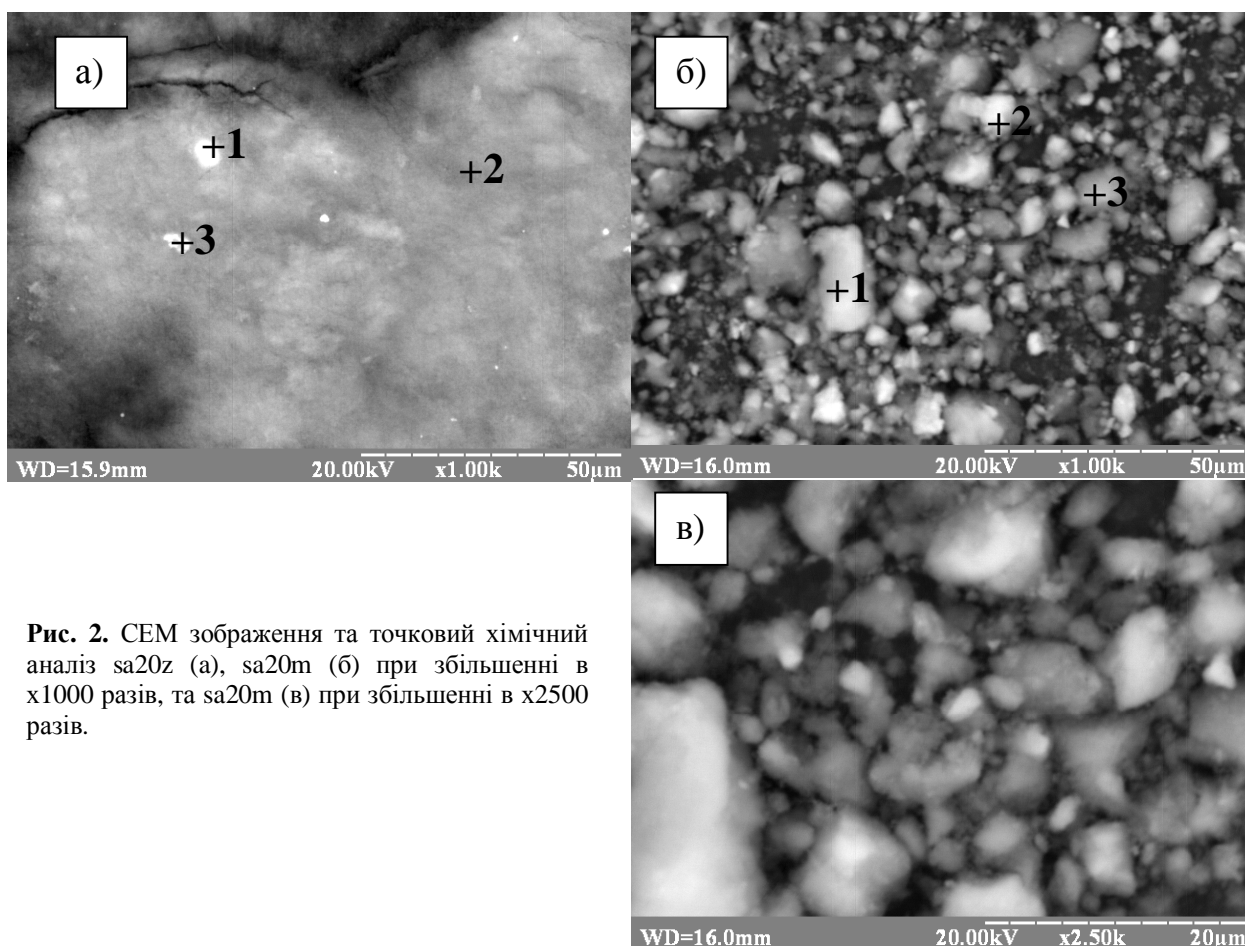


Рис. 2. СЕМ зображення та точковий хімічний аналіз sa20z (а), sa20m (б) при збільшенні в $\times 1000$ разів, та sa20m (в) при збільшенні в $\times 2500$ разів.

табл. 2). Тому цікаво дослідити їх при великих збільшеннях, а також порівняти із зміною енергетичного розподілу валентних електронів.

При порівнянні зображень отриманих при збільшенні в 1000 раз звичайної суміші sa20z та після її механоактивації sa20m (рис.2, а, б) видно утворення суцільних агломератів з деякою різницею форми та розмірів. Із аналізу зображення механоактивованого sa30m (рис. 3, а) видно агломерати, розмір яких досягає 50 мкм. Також потрібно зауважити, що в sa30m агломерат є

нашарованим із дрібних частинок оксидів алюмінію та кремнію, між якими є видимі границі поділу, це добре видно при збільшенні 2500 раз (рис. 3, б), тоді як в sa20m (рис. 2 в) їх не має. Таку різницю в структурі можна пояснити різною заселеністю електронами валентних станів кисню.

Як видно із порівняння ОКа-смуг емісії (рис. 4), що в механоактивованого sa30m зростає заселеність електронів на Орл- слабозв'язуючих та незв'язуючих станах, про що свідчить розширення піка «b» в обидві сторони, по відношенню до звичайного

композиту sa30z. Також, зменшення заселеності електронів на ковалентнозв'язуючих станах кисню в області енергій 520 – 524 еВ, та зменшення заселеності електронів на незв'язуючих станах

кремнію та алюмінію[10] призводить до збільшення іонності зв'язку в композиті. Однак більша заселеність незв'язуючих станів в sa30m, при однаковій заселеності Орл- слабозв'язуючих станів,

Таблиця 2

Точковий хімічний склад суміші $0,2Al_2O_3+0,8SiO_2$ до і після механоактивації (рис. 2 а, б)

Об'єкт дослідження	Точка	Si, %	Відносна похибка, %	Al, %	Відносна похибка, %
sa20z	1	31,2	24,2	68,8	4,4
	2	91,3	6,3	8,7	11,8
	3	25,7	4,9	74,3	5,8
sa20m	1	75,2	5,9	24,8	6,3
	2	83,2	5,2	16,8	7,8
	3	90,9	4,8	9,1	10,6

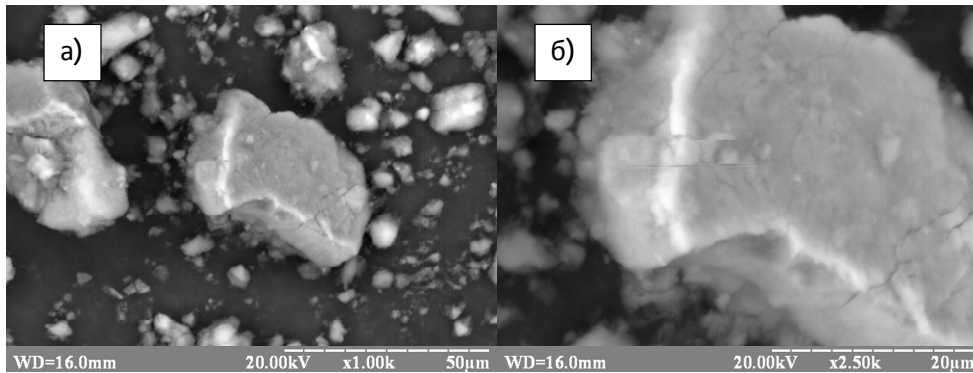


Рис. 3. СЕМ зображення механоактивованого sa30m, а- збільшення в x1000 раз, б- збільшення в x2500 разів.

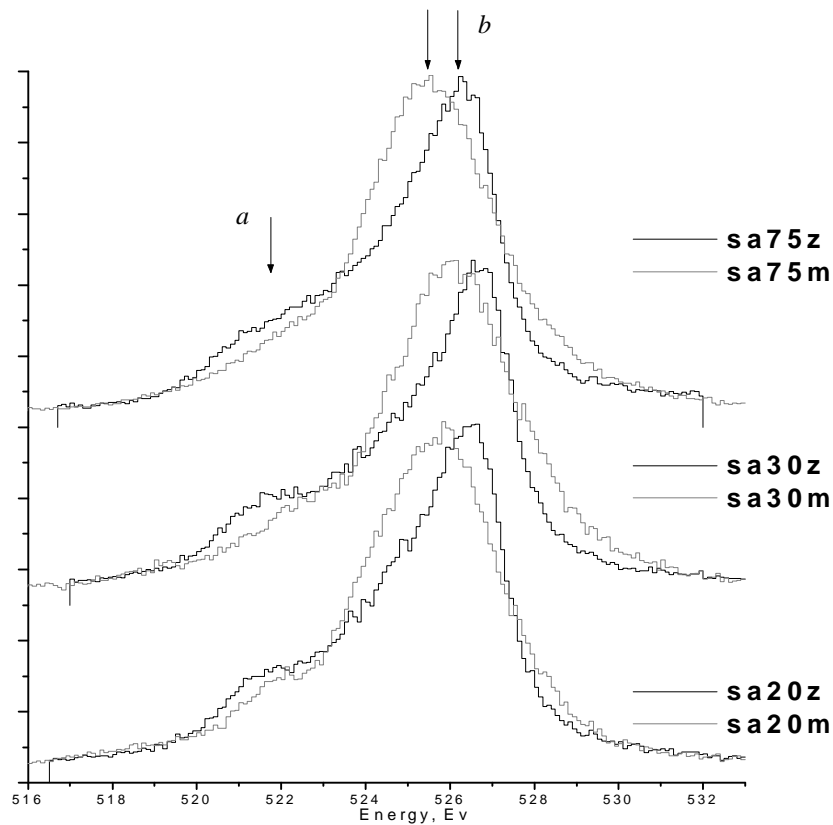


Рис. 4. Порівняння ОКа-смуг емісії співставлених до однакової пікової інтенсивності отриманих від звичайних та механоактивованих композитів з різним співвідношенням компонент.

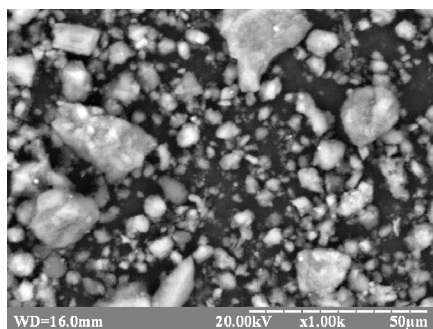


Рис. 5. СЕМ зображення механоактивованого композиту sa75m при збільшенні x1000 разів.

призводить в ньому до більшого заряду кисню ніж в sa20m, що спричиняє посилення іонності зв'язку при збільшенні вмісту оксиду алюмінію. Очевидно, що це приводить до утворення нашарованих агломератів в тому числі і великих розмірів.

Така ж ситуація спостерігається і в sa75m (рис. 5), що великі агломерати є нашаровані із більш дрібних частинок. Слід зауважити, що розмір утворених частин є дещо менший, як sa30m. Це пов'язано з тим, що в sa75m після механоактивації заселеність електронів на ковалентнозв'язуючих станах, в області енергій 520 – 524 еВ (рис. 4), зменшується дещо менше ніж sa30m в порівнянні із

звичайними сумішами, а також менший зростання заселеності на незв'язуючих Ор-рівнях в області енергій 527 - 531 еВ. Що свідчить про зменшення іонності зв'язку між частинками в даному композиті.

Висновки

Таким чином з описаного вище видно, що міжатомна взаємодія між наночастинками в наслідок механоактивації істотно залежить від співвідношення компонент в суміші. Це відображається як на зміні енергетичного розподілу валентних електронів, так і на морфології агломератів утворених в наслідок механообробки.

Ільків В.Я. - м.н.с., асистент кафедри матеріалознавства та термічної обробки;
Зауличний Я.В. - д.ф.-м.н., проф., завідуючий кафедрою матеріалознавства та термічної обробки;
Яворський Ю.В. - м.н.с., аспірант кафедри матеріалознавства та термічної обробки;
Дудка О.І. - к.т.н., заступник декана Інженерно-фізичного факультету з виховної роботи;
Зарко В.І. - к.х.н., старший науковий співробітник;
Карпець М.В. - д.ф.-м.н., професор, провідний науковий співробітник.

- [1] Mohammad Arshadi, Mehran Ghiaci, and Antonio Gil, Ind. Eng. Chem. Res. 50(24), 13628, (2011).
- [2] A.M. Youssef, A.I. Ahmed, S.E., Mater. Lett., 10, 175, (1990).
- [3] Y. Matsumoto, K. Mita, K. hashimoto, T. Tokoroyama, Appl. Catal. A-general, 131, L1, (1995).
- [4] F. Garcia-Ochoa, A. Santos, AICHE J., 41, 286,(1995).
- [5] Jack M Miller, L. Jhansi Lakshmi, Applied Catalysis A: General, 190, 1–2, 197, (2000).
- [6] Carolina Leyva, Mohan S. Rana, Jorge Ancheyta, Catalysis Today, 130, 2–4, 345, (2008).
- [7] Lifeng Zhang, Wei Li, Jie Liu, Cuili Guo, Yiping Wang, Jinli Zhang Fuel, 88, 3, 511, (2009).
- [8] О.О. Фоя, В.М. Гунько, В.І. Зарко, І.Ф. Миронюк, Т.В. Гергель, В.Л. Челядин, Фізика і хімія твердого тіла, 9, 767, (2008).
- [9] Ya.V. Zaulychnyy, V.Ya. Ilkiv, V.I. Zarko, M.V. Karpetz, M.V. Pereginiak, S.S. Petrovska, V.M. Gun'ko, Chem. Phys. Technol. Surf. 5, 136 (2014).
- [10] V.M. Gun'ko, V.Ya. Ilkiv, Ya.V. Zaulychnyy, V.I.Zarko, E.M.Pakhlov, M.V. Karpetz, Journal of Non-Crystalline Solids 403, 30 (2014).

Ya.V. Zaulychnyy¹, V.Ya. Ilkiv¹, Y.V. Yavorskyi¹, O.I. Dudka¹,
 V.I. Zarko², M.V. Karpetz³

Morphology and Energy Distribution of the Valence Electrons After Mechanochemical Activation SiO₂/Al₂O₃

¹Physical Engineering Faculty, National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnical Institute", 35 Politekhnichna Str., Kyiv 03056, Ukraine, born1987@ukr.net.

²Chuiko Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, vzarko@ukr.net.

³Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, 3 Krzhizhanyivsky Str., Kyiv 03680, Ukraine.

The analysis of morphological characteristics of nanoscale structures x-Al₂O₃ + y-SiO₂ (x = 0,2; 0,3; 0,75; y = 0,8; 0,7; 0,25) before and after mechanical activation is hold. During the investigation of spot chemical composition is was revealed that as the consequence of mechanical activation in the structure of composites agglomerates are formed where nanoparticles of silicon and aluminum oxides are present simultaneously. The changes of the structure of morphology are confirmed by the redistribution of valence Op-, Sisd- та Alsd electrons mixtures as a result of mechanical activation.

Keywords: Al₂O₃, SiO₂, scanning electron microscopy, mechanical activation, pinpoint chemical analysis, electronic states.

В.С. Бушкова

Оптичні властивості порошків феритів системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: bushkovavira@rambler.ru

В даній роботі порошки нікель-кобальтових феритів було синтезовано методом золь-гель за участі автогоріння. Вивчено оптичні властивості отриманих порошків в залежності від ступеня заміщення катіонів кобальту катіонами нікелю. Внаслідок аналізу спектрів поглинання виявлено, що для всіх досліджуваних порошків притаманний прямий дозволений перехід електронів із валентної зони в зону провідності. Показано, що оптична ширина забороненої зони збільшується з ростом концентрації катіонів нікелю в складі феритів.

Ключові слова: золь-гель технологія, нікель-кобальтовий ферит, коефіцієнт поглинання, оптична ширина забороненої зони.

Стаття постуила до редакції 12.04.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Ферити зі структурою шпінелі, хімічна формула яких $MeFe_2O_4$, де Me – це катіони Fe , Co , Ni та інші, є дуже важливою групою магнітних матеріалів. Вони охоплюють широкий спектр застосування, починаючи від низько хвильової до НВЧ-техніки [1-5].

Елементарна комірка шпінелі представляє собою куб з ребром $a \approx 8,5 \text{ \AA}$. У загальному елементарна комірка складається з 8 молекул, тобто 32 йонів кисню, 16 йонів заліза і 8 йонів двохвалентних металів. Йони кисню утворюють гранецентровану кубічну ґратку. Кристалічна структура ферошпінелей складається з двох типів порожнин: тетраедричних та октаедричних, які утворюються відповідно з чотирьох та шести йонів оксисену. Тетраедричні порожнини прийнято називати положенням $8a$ або нееквівалентною A – підґраткою, октаедричні – положенням $16d$ або B – підґраткою. З врахуванням цього в елементарній кубічній ґратці міститься 64 тетраедричних і 32 октаедричних порожнин, з яких тільки 8 тетраедричних та 16 октаедричних заняті йонами металу, тому існує реальна можливість для різних відхилень від ідеальної структури шпінелі.

Серед ферошпінелей особливо цікавими, з практичної точки зору, є обернені шпінелі завдяки високій кристалографічній анізотропії, високій намагніченості насичення та унікальний магнітній структурі [6].

На сьогодні нанорозмірні порошки феритів були отримані різними способами, включаючи метод співсадження, модифікований процес

окислення, метод гідролізу, в кульовому млині та іншими методами [7-12].

Значну перевагу над іншими способами має метод золь-гель за участі автогоріння (ЗГА) [13], оскільки він є зручною та ефективною технікою отримання нанорозмірних порошків зі зменшеними енергетичними та матеріальними вимогами.

На сьогоднішній день в літературі не повідомляється про синтез нікель-кобальтових феритів вище вказаним методом. Тому робота присвячена синтезу та вивченню оптичних властивостей порошків $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ феритів.

I. Експериментальна частина

Ферити системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, де $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ і 0.5 були синтезовані за допомогою ЗГА методу. В процесі синтезу були використані такі хімічні реагенти: гексагідрат нітрату нікелю ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), гексагідрат нітрату кобальту ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), наонагідрат нітрату заліза ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), лимонна кислота ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) і дистильована вода. Для забезпечення високої швидкості горіння було використано молярне відношення нітратів металів з лимонною кислотою 1:1. Відповідну кількість кожного з реагентів було розчинено в 50 мл води. При постійному перемішуванні за допомогою 25 %-розчину аміаку рівень рН розчину було доведено до 7. Тоді за температури $130 \text{ }^\circ\text{C}$ розчин висушували до його перетворення на ксерогель. Після цього, внаслідок проходження процесу автогоріння сухого гелю, було отримано порошки феритів.

Фазовий склад контролювався за допомогою X-променевого аналізу, який проводився за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з використанням $\text{Cu}(K\alpha)$ -випромінювання в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. X-променеві дифрактограми порошків нікель-кобальтових феритів після проходження процесу автогоріння вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи $Fd3m$ [14].

Оптичні спектри поглинання отримано за допомогою спектрофотометра ULAB 102UV в інтервалі довжин хвиль від 200 до 1000 нм з кроком 10 нм.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Світло, проходячи через будь-яке середовище, повністю або частково поглинається. Поглинання (абсорбція) світла пов'язане з перетворенням у речовині енергії електричного випромінювання у інші види енергії. З точки зору електронної теорії взаємодія світла і речовини зводиться до взаємодії електромагнітного поля світлової хвилі з атомами і молекулами речовини. Енергія електромагнітної хвилі, яка затрачається на збудження коливальних частково повертається у вигляді випромінювання вторинних хвиль, які випромінюються зарядженими частинками, що рухаються, а частково переходить у інші форми енергії, наприклад у енергію руху атомів, тобто у внутрішню енергію речовини.

Інтенсивність світла при проходженні через речовину зменшується – здійснюється абсорбція, тобто поглинання світла. Поглинання світла у загальних рисах можна описати з енергетичної точки зору, не заглиблюючись у деталі механізму взаємодії світлових хвиль з атомами та молекулами речовини, яка поглинає світло.

Експериментально встановлено, що при проходженні світла крізь поглинаючий шар речовини інтенсивність світла I послаблюється пропорційно товщині шару d згідно співвідношення, яке називається законом Бугера-Ламберта:

$$I = I_0 e^{-ad} \quad (1)$$

де a – лінійний коефіцієнт поглинання світла, який залежить від виду поглинаючої речовини та від довжини хвилі. Знак “-” вказує на те, що зі збільшенням товщини шару поглинаючого середовища інтенсивність світла, що проходить через нього, зменшується.

У випадку проходження світла через розчин поглинаючої речовини у прозорому розчиннику коефіцієнт поглинання a прямо пропорційний молекулярній концентрації C_0 розчиненої речовини, тобто:

$$a = a_0 C_0 \quad (2)$$

де a_0 – коефіцієнт пропорційності, який залежить від природи розчиненої речовини і не залежить від її концентрації у розчині. З врахуванням співвідношення (2) закону Бугера-Ламберта, який

виконується для газів і розчинів малих концентрацій, можна надати такий вигляд:

$$I = I_0 e^{-a_0 C_0 d} \quad (3)$$

При експериментальному дослідженні поглинання світла речовиною зазвичай вимірюють коефіцієнти пропускання τ і оптичну густину D . За визначенням:

$$\tau = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

$$D = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\lg \tau \quad (5)$$

Оскільки $\ln \tau = -ad$ і $\lg \tau = -0,43ad$, то:

$$D = 0,43ad \quad (6)$$

а лінійний коефіцієнт поглинання :

$$a = \frac{D}{0,43d} \quad (7)$$

Якщо крізь речовину пропустити світло із суцільним спектром, то аналізуючи випромінювання, яке пройшло крізь неї, можна за зміною інтенсивності визначити спектр поглинання речовини, яка досліджується, тобто отримати залежність лінійного коефіцієнта поглинання від довжини хвилі, яка проходить крізь шар поглинаючої речовини. Тому з метою дослідження впливу заміщення катіонами нікелю кобальтового фериту на напівпровідникові властивості цих феритів було проведено оптичні дослідження методом абсорбційної спектрофотометрії в УФ, видимій та ІЧ областях.

Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі випромінювання представлено на рис. 1.

В загальному вигляді взаємозв'язок між шириною забороненої зони напівпровідника (E_g), коефіцієнтом поглинання та частотою випромінювання (ν) може бути виражений співвідношенням [15]:

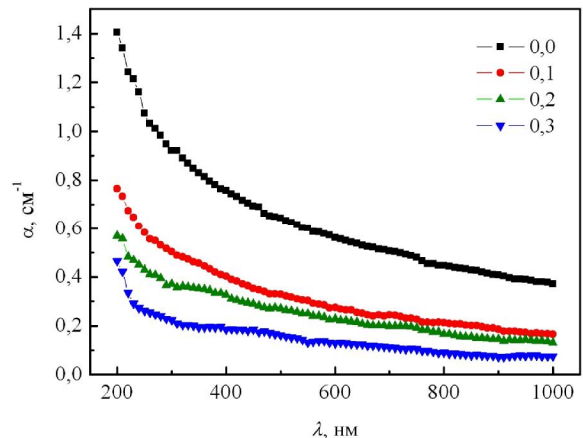


Рис. 1. Спектри поглинання для нікель-кобальтових порошків.

$$a = \sum_i a_i = \sum_i \frac{A(h\nu - E_{gi})^{m_i}}{h\nu}, \quad (8)$$

де h – стала Планка, A – стала, яка залежить від імовірності переходу, E_{gi} – енергія, m_i – індекс, який характеризує природу оптичного переходу і дорівнює 1/2 або 2 для прямого і непрямого дозволених переходів та 3/2 або 3 для прямого і непрямого заборонених переходів відповідно.

Для випадку коли $E_g = E_{gi}$, $m = m_i$ рівняння (8) набуде вигляду:

$$a = \frac{A(h\nu - E_g)^m}{h\nu}, \quad (9)$$

звідки отримаємо:

$$ahn = A(h\nu - E_g)^m. \quad (10)$$

Рівняння (10) називають співвідношенням Тауца. Прологарифмуємо ліву та праву частини останнього співвідношення, в результаті чого отримаємо:

$$\ln(ahn) = m \ln(A(h\nu - E_g)). \quad (11)$$

Скориставшись властивостями логарифму, рівняння (4) матиме наступний вигляд:

$$\ln(ahn) = m(\ln A + \ln(h\nu - E_g)). \quad (12)$$

Тоді про диференціюємо вираз (12):

$$d(\ln(ahn)) = md(\ln A) + md(\ln(h\nu - E_g)). \quad (13)$$

Оскільки A – стала величина, то $d(\ln A) = 0$, тоді запишемо рівняння (13) у вигляді:

$$d(\ln(ahn)) = \frac{m}{h\nu - E_g} \cdot d(h\nu - E_g), \quad (14)$$

звідки з аналогічних міркувань ($d(E_g) = 0$) отримаємо:

$$\frac{d(\ln(ahn))}{d(h\nu)} = \frac{m}{h\nu - E_g}. \quad (15)$$

Беручи до уваги останнє співвідношення, спектри поглинання були побудовані в координатах $d(\ln(ahn))/d(h\nu)$ від $h\nu$ (рис. 2).

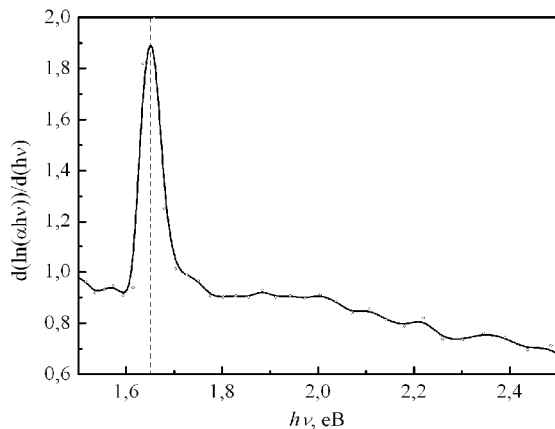


Рис. 2. Дані спектрофотометрії в ІЧ- та видимій областях для порошку складу $CoFe_2O_4$.

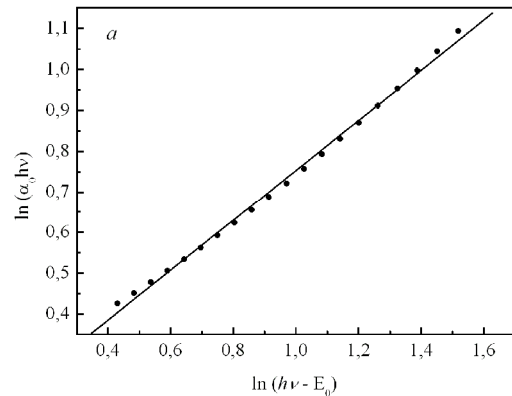
Оцінку величини забороненої зони проведено за положенням максимуму спектра, тобто за розташуванням піка, що відповідає переходу електронів з валентної зони в зону провідності. Для всіх порошків феритів величина енергії (E_0) становила близько 1,66 еВ. Що стосується значення показника m_i , то його можна визначити за нахилом лінійної області спектрів поглинання в координатах $\ln(a_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$ [15].

На рис. 3 наведено спектри поглинання для нікель-кобальтових феритів в координатах $\ln(a_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$. Значення m для всіх складів досліджуваних порошків виявились близькими до 1/2, що свідчить про наявність прямих дозволених переходів.

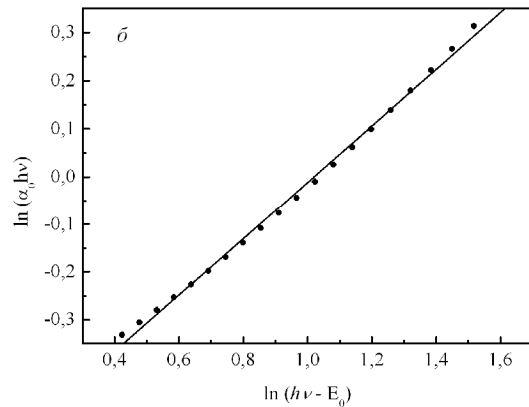
Таким чином для всіх досліджуваних порошків феритів переходи є прямими дозволеними, при цьому природа переходу не залежить від ступеня заміщення катіонами Ni^{2+} фериту кобальту.

Для отримання точної величини оптичної ширини забороненої зони використано рівняння Тауца. У випадку, коли $m = 1/2$, вираз (10) матиме наступний вигляд:

$$ahn = A(h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (16)$$



а



б

Рис. 3. Залежність $\ln(a_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$ для $CoFe_2O_4$ (а) та $Ni_{0,1}Co_{0,9}Fe_2O_4$ (б) порошків.

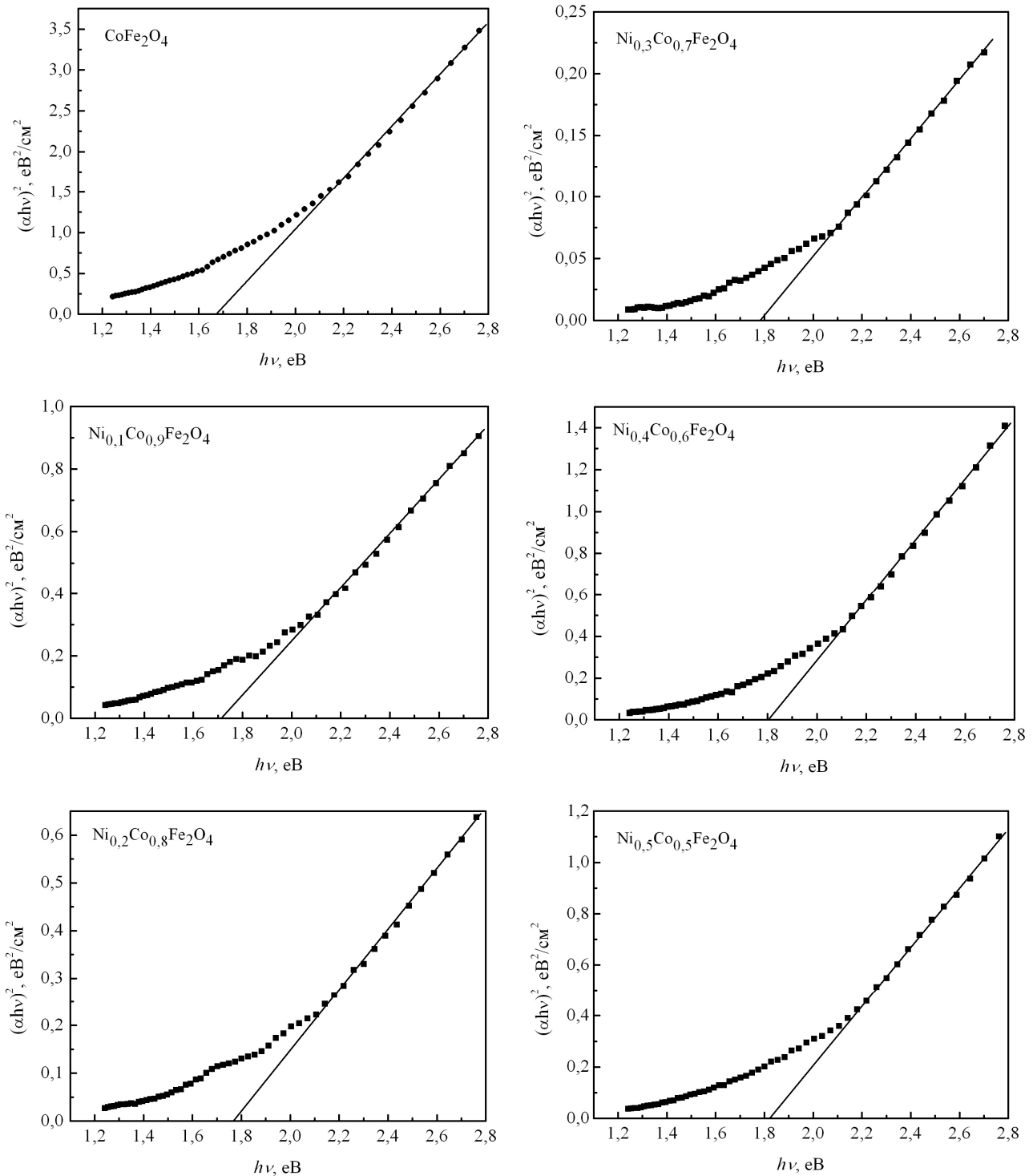


Рис. 4. Розрахунок енергій прямих дозволених переходів із валентної зони в зону провідності для порошків системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.

Піднесемо праву і ліву частини даного рівняння до квадрату:

$$(ah\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g). \quad (17)$$

Якщо $(ah\nu)^2 = 0$, то:

$$A^2(h\nu - E_g) = 0. \quad (18)$$

Оскільки A^2 – стала величина, то отримаємо:

$$h\nu - E_g = 0, \quad (19)$$

звідки випливає, що $E_g = h\nu$.

Отже, з врахуванням вище наведених формул, було побудовано спектри для всіх складів феритів в координатах $(ah\nu)^2$ від $h\nu$ (рис.4). Оптичну ширину забороненої зони визначено шляхом екстраполяції лінійної області графіків на вісь енергій.

Отримані значення показника степеня m та значення оптичної ширини забороненої зони в

Таблиця 1
Оптичні характеристики нікель-кобальтових феритів

Склад, x	m	λ , нм	E_g , eВ
0.0	0.50	740	1.67
0.1	0.54	720	1.72
0.2	0.49	700	1.77
0.3	0.51	700	1.78
0.4	0.52	690	1.81
0.5	0.50	680	1.82

залежності від складу порошків нікель-кобальтових феритів приведено в таблиці 1.

Відомо [16], що ширина забороненої зони залежить від багатьох факторів: від розміру кристалітів, параметра ґратки, а також від присутності домішок. Зі збільшенням концентрації катіонів нікелю в складі феритів зростає знайдене значення ширини забороненої зони.

Для об'ємного фериту кобальту величина ширини забороненої зони дорівнює 1.45 eВ, а для

фериту нікелю – 2.2 eВ. У загальному випадку значення енергій характеризуються зсувом в сторону більших величин, що відповідає так званому “синьому” зсуву [17]. Це пов'язано з розмірним ефектом, так як частинки порошків феритів, отриманих ЗГА методом є набагато менші за частинки об'ємних зразків.

Висновки

Таким чином, в даній роботі методом золь-гель за участі автогоріння отримано порошки нікель-кобальтових феритів. Для кожного складу в енергетичному спектрі досліджуваної системи встановлено присутність прямого дозволеного переходу електронів з валентної зони у зону провідності. При збільшенні кількості катіонів нікелю в складі системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ відбувається збільшення величини оптичної ширини забороненої зони. Отримані значення енергій (1.67 – 1.82 eВ), у порівнянні з їх величинами для об'ємних зразків, вказують на ефект “синього” зсуву, що пов'язано зі суттєвою різницею в розмірі частинок феритів.

- [1] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, G. Zou, Mater. Lett. 60, 3548 (2006).
- [2] P.C. Dorsey, P. Lubitz, D.B. Chrisey, J.S. Horwitz, J. Appl. Phys. 85, 6338 (1999).
- [3] M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J. Phys. Chem. B 105, 1168 (2001).
- [4] F. Mazaleyrat, L.K. Varga, J. Magn. Magn. Mater. 215, 253 (2000).
- [5] D.E. Speliotis, J. Magn. Magn. Mater. 93, 29 (1999).
- [6] Y. Cheng, Yu. Zheng, Yu. Wang, F. Bao, Y. Qin, J. Solid State Chem. 178, 2394 (2005).
- [7] Ph. Tailhades, C. Villette, A. Rousset, G.U. Kulkarni, K.P. Kannan, C.N.R. Rao, M. Lenglet, J. Solid State Chem. 141, 56 (1998).
- [8] Y. Ahn, E.J. Choi, S. Kim, H.N. Ok, Mater. Lett. 50, 47 (2001).
- [9] N. Hanh, O.K. Quy, N.P. Thuy, L.D. Tung, L. Spinu, Physica B 327, 382 (2003).
- [10] C.N. Chinnasamy, M. Senoue, B. Jeyadevan, O. Perales-Perez, K. Shinoda, K. Tohji, J. Colloid Interf. Sci. 263, 80 (2003).
- [11] M.F.F. Lelis, A.O. Porto, C.M. Goncalves, J.D. Fabris, J. Magn. Magn. Mater. 278, 263 (2004).
- [12] K.P. Chae, J. Lee, H.S. Kweon, Y.B. Lee, J. Magn. Magn. Mater. 283, 103 (2004).
- [13] A. Копєєв, V. Bushkova, B. Ostafiychuk. Sol-Gel Synthese und Eigenschaften der weichmagnetischen Nanoferrite und Verbundwerkstoffen. Physik und Technologie der Nanoferrite mit dem Bariumtitanat (Lap Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2013).
- [14] B.K. Ostafiychuk, V.S. Bushkova, I.P. Yaremij, Materials of the XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Play, Ivano-Frankivsk, 2015), p. 197.
- [15] S. Chakrabarti, D. Ganguli, S. Chaudhuri, Physica E 24, 333 (2004).
- [16] Y.S. Wang, P.J. Thomas, P. O'Brien, J. Phys. Chem. B 110, 21412 (2006).
- [17] N. Kislov, S.S. Srinivasan, Yu. Emirov, E.K. Stefanakos, Mater. Scien. Engin. B 153, 70 (2008).

V.S. Bushkova

Optical Properties of Ferrite Powders of $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ System

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The aim of this work was to create and study of ferrite nickel-cobalt powders, using sol-gel technology with participation of auto-combustion. It is studied the optical properties of the powders depending on the degree of substitution of cobalt cations on nickel cations. As a result of analysis of the absorption spectra is revealed that for all investigated powders inherent allowed direct transition of electrons from the valence band to the conduction band. It was shown that the optical band gap increases with increasing concentration of nickel cations in the composition of ferrites.

Keywords: sol-gel technology, nickel-cobalt ferrite, absorption coefficient, optical band gap.

В.В. Кукуєва

Квантово-хімічне дослідження впливу поверхні кремнезему на посилення вогнегасного ефекту флуоровмісних вуглеводнів

Черкаський Інститут пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України

Шляхом квантово-хімічних розрахунків проведено дослідження з метою пошуку імовірних продуктів деструкції молекул вогнегасних речовин. Показано, що утворення атомарного флуору і трифлуорометан радикалу сприяє сповільненню елементарних реакцій у вогнищі полум'я. Доведено, що активні інгібувальні компоненти легше дисоціюють з поверхні кремнезему, ніж у випадку молекул в об'ємі.

Ключові слова: квантово-хімічний розрахунок, інгібітор горіння, замітник хладонів, активні центри полум'я.

Стаття постуила до редакції 27.02.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Рік у рік усе чіткіше простежується екологічний аспект небезпеки від пожеж. Будь-яка пожежа завдає шкоди навколишньому середовищу; в деяких випадках екологічні втрати значно серйозніші від економічних: пожежі негативно впливають на атмосферу, водне середовище, ліси, рослини, ґрунт. В їх осередку з'являються токсичні продукти горіння – оксид та діоксид карбону, гідроген ціанід, шкідливі сполуки нітрогену. Згубно впливає на природу не лише пожежа, а й деякі вогнегасні речовини, що використовуються для її гасіння: піни, хладони тощо. Інколи використання вогнегасних речовин на об'єктах промисловості завдає тривалих екологічних наслідків. У 1948 році армія США, враховуючі значні втрати під час другої Світової війни ініціювала дослідження з метою пошуку ефективних, нетоксичних вогнегасних засобів. Під час досліджень, результати яких пізніше стали відомі широкому загалу, розглянули приблизно 60 сполук. Це були головним чином галогеновмісні вуглеводні (які потім назвали хладонами). Були ідентифіковані хладони 1301 (CF₃Br), 1211 (CF₂ClBr), 2402 (C₂F₄Br₂) і 1202 (CHF₂Br). Європа використовувала хладон 1211, але згодом перейшла на 1301, як менш токсичний. Росія (і країни СНД) користувалися переважно хладоном 2402 [1]. Значні зусилля по вивченню вогнегасних хладонів вчені докладали вже на початку 70-х років минулого століття, ще до того як був визначений їх негативний вплив на озон стратосфери. Дослідження стосувалися тліючого горіння, кінетики, оцінки фізичного і хімічного ефекту. Експерименти показали, що хладон 1301

виявляє хімічний ефект на 80%. Було доведено, що хімічна дія (полягає у захопленні активних центрів полум'я (АЦП) O^{••}, H[•], OH[•] та інших продуктами деструкції вогнегасних речовин) забезпечується на 25 % за рахунок уловлювання радикалів частинкою CF₃[•] і на 55 % за рахунок каталітичної рекомбінації радикалів атомами Br. Результати, що доводять високу вогнегасну ефективність CF₃[•] були пізніше застосовані, щоб обрати синтезовану молекулярну структуру гептафлуоропропану в якості перспективного кандидату для заміни хладонів [1]. Слід нагадати, що гідної альтернативи хладонам, яка б мала широке застосування, у пожежній безпеці, досі немає. Проте використання хладонів викликає занепокоєння науковців через їхню руйнівну дію на озоновий шар стратосфери. Газоподібні вогнегасні речовини, які пропонуються замість озоноруйнівних хладонів, мають низку суттєвих недоліків. Вони, як правило, поступаються озоноруйнівним хладонам у вогнегасній ефективності в 1,5 - 10 разів, що вимагає збільшення обсягів та маси вогнегасних речовин. Застосування деяких з них обмежено через велику токсичність. Тому скорочувати використання хладонів слід поступово, замінюючи їх на альтернативні вогнегасні речовини з близьким до нуля озоноруйнівним потенціалом. У них мають бути аналогічні до хладонів фізико-хімічні властивості, які б здешевили витрати на переобладнання систем пожежогасіння [2].

Хладон 1301 (CF₃Br) є високоефективною вогнегасною речовиною. Його активність в більшості робіт пояснюється каталітичним видаленням атомів гідрогену, як одного з АЦП із реакційного середовища шляхом їх взаємодії з атомами бром[3].

Однак, як зазначено вище, вплив CF_3Br на навколишнє середовище (руйнування озонового шару стратосфери) ініціює пошук альтернативних речовин для боротьби з пожежами. Найбільш обіцяючими кандидатами на заміну 3-флуорбромметану є флуоровмісні вуглеводні. Дуже багато зусиль вчених спрямовано на розуміння механізму вогнегасної дії флуоровмісних інгібіторів в присутності палива і окисника [3-7]. Підставою такої зацікавленості є розуміння, що швидкість горіння обумовлена фізико-хімічними параметрами, що характеризують вогнегасну ефективність, а також будовою молекул інгібіторів.

В роботі [7] відмічено, що CF_3Br і CF_3I проявляють інгібувальні властивості. Автори вважають, що обидва інгібітори видаляють АЦП (H^\bullet , OH^\bullet і HO_2^\bullet) шляхом добре відомих каталітичних циклів $\text{HBr} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{HBr}$ і $\text{HI} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{HI}$, відповідно. Додатково з молекулами палива також реагують інші продукти деструкції досліджуваних вогнегасних речовин (CF_3^\bullet , Br^\bullet , I^\bullet). Так, було показано експериментальними і розрахунковими методами, що 3-фторметильний радикал видаляє із полум'яної зони атоми гідрогену за реакцією: $\text{CF}_3^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{CF}_2^\bullet + \text{HF}$.

В роботі [8] стверджується, що радикали CF_3^\bullet реагують з метил-радикалами CH_3^\bullet які в значній концентрації присутні у вуглеводневому полум'ї. При цьому утворюється флуороетилен $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ (з побічним продуктом HF). Інший шлях реакції полягає в утворенні флуороетану CH_3-CF_3 . Для того щоб передбачити продукти, що утворюються в полум'ї поряд із тепловідводом із зони реакції, необхідно правильно описати шляхи деструкції цих речовин. Корисним інструментом дослідження зміни структурних особливостей молекул в елементарних стадіях хімічного процесу є квантово-хімічні методи розрахунків. В роботі [9] досліджена ефективність одного з найпростіших флуоровмісних вуглеводнів, а саме CF_3H , як експериментально, так і теоретично. Розрахунковими методами проаналізовано хімічний і

термічний механізми гасіння, розроблена детальна кінетична модель, що включає 23 частинки в 60-ти елементарних реакціях. Було показано, що швидкість горіння значно зменшується при додаванні CF_3H . Доведено, що хімічні ефекти (захоплення активних центрів полум'я радикалами-пастками, що утворюються внаслідок термічного розкладання вогнегасної речовини) переважають реакцію обриву ланцюга: $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{M}$ у відсутності інгібітору. Аналіз показав, що збільшення швидкості реакції $\text{CF}_3^\bullet + \text{O}^\bullet \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{F}^\bullet$ приводить до інгібування, тоді як $\text{CF}_3^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{CF}_2^\bullet + \text{HF}^\bullet$ приводить до збільшення швидкості горіння. В наших попередніх роботах [10, 11] шляхом квантово-хімічних розрахунків було показано, що частинка CF_3^\bullet взаємодіє з АЦП. Крім того, показано, що як атомарний флуор так і радикал CF_3^\bullet значно легше дисоціюють з поверхні кремнезему в порівнянні з енергією деструкції від об'ємної молекули.

Метою даної роботи є квантово-хімічне дослідження енергії відриву атомів бромів і флуору від флуоровмісних вуглеводнів, які можуть бути альтернативними вогнегасними речовинами забороненим хладонам.

I. Методика дослідження

Роль квантової хімії в інтерпретації природи хімічного зв'язку в молекулах і твердих тілах важко переоцінити. Однак, значення квантово-хімічних розрахунків зростає в тих випадках, коли експериментальне дослідження того або іншого явища ускладнено, або взагалі неможливо на сучасному етапі наукового розвитку. До таких процесів належать реакції, що відбуваються у полум'ї, а також адсорбційні явища на поверхні дисперсного вогнегасного порошку. З метою пошуку шляхів оптимізації інгібувальної дії активних компонентів, а також для пояснення механізму інгібування, проведені неемпіричні квантово-хімічні

Таблиця 1

Реакції деструкції досліджуваних сполук з утворенням активних інгібувальних компонентів, розраховані методом *ab initio* в базисному наборі 6-31G*

Формула	Енергія розриву зв'язку, ΔE , ккал/моль
$\text{CF}_3\text{Br} \rightarrow \text{CF}_3^\bullet + \text{Br}^\bullet$	32.25
$\text{CF}_2=\text{CFBr} \rightarrow \text{CF}_2=\text{CF}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	42.29
$\text{CF}_2=\text{CHBr} \rightarrow \text{CF}_2=\text{CH}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	40.05
$\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHBr}(\text{trans}) \rightarrow \text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	43.42
$\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHBr}(\text{cis}) \rightarrow \text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	38.84
$\text{CF}_3-\text{CBr}=\text{CH}_2(\text{cis}) \rightarrow \text{CF}_3^\bullet + \text{CBr}=\text{CH}_2^\bullet$	82.13
$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CBr}=\text{CH}_2(\text{trans}) \rightarrow \text{CF}_3^\bullet + \text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CBr}=\text{CH}_2^\bullet$	68.52
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2-\text{CBrF}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2-\text{CF}_2^\bullet + \text{Br}^\bullet$	33.13
$\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHBr}(\text{trans}) \rightarrow \text{CF}_3^\bullet + \text{CH}=\text{CHBr}^\bullet$	84.27
$\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHBr}(\text{cis}) \rightarrow \text{CF}_3^\bullet + \text{CH}=\text{CHBr}^\bullet$	79.69
$\text{CF}_3-\text{CBr}=\text{CH}_2(\text{cis}) \rightarrow \text{CF}_3-\text{C}^\bullet + \text{Br}^\bullet = \text{CH}_2$	42.92
$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CBr}=\text{CH}_2(\text{trans}) \rightarrow \text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{C}^\bullet + \text{Br}^\bullet = \text{CH}_2$	37.71
$\text{CBrF}_3 \rightarrow \text{CBrF}_2^\bullet + \text{F}^\bullet$	62.24
$(\text{OH})_3\text{SiO}-\text{F} \rightarrow (\text{OH})_3\text{SiO}^\bullet + \text{F}^\bullet$	21.46

розрахунки abinitio необмеженим методом Хартрі-Фока з використанням базисного набору 6-31*G за допомогою програми GAMESS 6.4 для Windows, створеної А. Грановським (МДУ, Москва, Росія) [12]. Ймовірні шляхи реакції розраховувалися шляхом обчислення енергії деструкції досліджуваних вогнегасних речовин і адсорбційних комплексів досліджуваних частинок на поверхні кремнезему за законом Гесса. Відповідно, чим менше енергія, тим імовірніше взаємодія.

II. Результати дослідження та їх обговорення

На початковому етапі внаслідок широкого літературного пошуку нами були обрані об'єкти дослідження, які, по-перше виявляють інгібувальні властивості, по-друге містять атоми, або групи атомів, наявні в більшості вогнегасних речовин такого типу. Другою обов'язковою умовою вибору є нульовий озоноруйнівний потенціал досліджуваних сполук. Для порівняння нами розрахований також хладон 1301 (CF_3Br). Результати розрахунків представлені в таблиці 1.

Як видно з результатів розрахунків (табл. 1), дійсно найлегше відщеплюється атомарний бром від всіх досліджених галогенпохідних вуглеводнів. Цей результат узгоджується з традиційними поглядами на механізм інгібувальної дії подібних речовин. Але, в той же час, можна помітити, що енергія деструкції з утворенням атомарного флуору і радикалу CF_3^\bullet лише в 1,5 - 2 рази вище у випадку об'ємних молекул, що в умовах високотемпературного режиму полум'я не має принципового значення. Якщо порівнювати енергію деструкції флуору, то вона перевищує аналогічну величину для броду лише на декілька сотих. Отже ці радикали і, відповідно, досліджувані речовини можуть бути альтернативою для заборонених хладонів. В роботі [8] на основі експериментального і розрахункового дослідження механізму дії флуоровмісних вогнегасних речовин показано, що дія таких інгібіторів, як CF_3H і C_2F_6 ґрунтується на утворенні у вогнищі полум'я частинки CF_3^\bullet , яка потім реагує з CH_3^\bullet і атомарним воднем. Отже, наші розрахунки добре узгоджуються з іншими роботами.

Наступним кроком у нашому дослідженні є пошук можливості пролонгування дії активної інгібувальної компоненти шляхом іммобілізації її на поверхні кремнезему. Для розуміння механізмів елементарних фізико-хімічних процесів на поверхні недостатньо інформації про її будову. Найбільш загальні закономірності їх перебігу визначаються особливостями електронного розподілу у об'єктів, що вивчаються, які знаходяться методами квантової хімії. За допомогою квантово-хімічних розрахунків можливе вирішення таких важливих питань, як природа первинних центрів адсорбції (ЦА) полярних молекул і стереохімії адсорбційних комплексів (АК). Зазвичай при квантово-хімічному вивченні

поверхневих явищ застосовується кластерний підхід, в межах якого решітка твердого тіла моделюється його найбільшим фрагментом - кластером. В моделі молекулярного кластера тверде тіло замінюється його фрагментом, що складається з найбільшого числа атомів, допускаючи використання всіх вищезазначених засобів і можливостей сучасної квантової хімії молекул дозволяє враховувати детальну структуру фрагмента, наявність домішок, дефектів, їх вплив на властивості сусідніх центрів, вивчати елементарні акти адсорбційних і каталітичних процесів. Хімічне моделювання поверхні SiO_2 шляхом введення структурних гідроксильних груп (у деяких випадках і інших активних фрагментів приповерхневого шару) в реакції з різними реагентами відкриває більше можливостей направленої зміни хімії поверхні дисперсних кремнеземів.

В роботах [13, 14] досліджений механізм взаємодії кремнійорганічних сполук з гідроксильними групами поверхні SiO_2 . Відмічена важлива роль ефективного заряду на атомі силіцію атакуючої молекули. Імовірно, розподіл зарядів на атомах функціональних груп і стереохімія поверхні сполук сильно впливає на сорбційні властивості SiO_2 . На основі даних про розподіл зарядів наведена загальна характеристика можливих адсорбційних центрів модифікованої поверхні кремнезему в залежності від природи її функціонального покриття [14]. В якості ілюстрації впливу кремнезему на зменшення енергії утворення інгібувального компонента було взято атом флуору, оскільки, як було показано вище, атоми галогенів здавна визнані одними з кращих інгібіторів горіння. При заміні гідроксильної групи атомом флуору, на ньому локалізується менший негативний заряд в порівнянні з атомом О(Н), тоді як заряд на атомі силіцію збільшується за рахунок високої електронегативності флуору. Порівняно великий іонізаційний потенціал кластеру з групою $\equiv\text{SiF}$, ототожнюваний в розрахунковому методі МО ЛКАО СУП у відповідності з теоремою Купменса з енергією ВЗМО (із зворотнім знаком), свідчить про менші електрондонорні можливості (основність) флуорованої поверхні в порівнянні з гідроксильованою. Крім того, значно зменшується енергія відриву флуору від поверхні, у порівнянні з розривом зв'язку, наприклад, в галогенпохідних насичених вуглеводнів. Характерно, що енергія деструкції флуору у півтора рази менше з поверхні кремнезему, ніж від флуорованих насичених вуглеводнів. Цей факт наочно показано нашими квантово-хімічними розрахунками, результати яких представлені в таблиці 1 і підтверджені для інших частинок в роботі [15]. Раніше було показано також вогнегасну ефективність фосфоровмісного кремнезему [16]. Отже, кремнезем може бути каталітичною підкладкою для збільшення ефективності вогнегасної компоненти, оскільки енергія розриву зв'язків значно менша у випадку утворення інгібувальної компоненти при дисоціації з поверхні дисперсного кремнезему. Отже, хладони

можуть бути замінені на кремнезем, модифікований активними інгібувальними компонентами, що утворюються в процесі деструкції вогнегасних речовин, зокрема F[•].

Висновки

В проведеному дослідженні були розраховані неемпіричними квантово-хімічними методами з використанням базисного набору 6-31* шляхи термічної деструкції галогеновмісних сполук, що проявляють вогнегасну дію. Для порівняння був також розрахований один із заборонених хладонів CF₃Br. Показано, що найменшу енергію деструкції мають бромовмісні вуглеводні. Цей результат

збігається з традиційними поглядами на механізм інгібувальної дії речовинами подібного типу. Деструкція інших інгібувальних компонентів відбувається з дещо більшою енергією, але враховуючи високотемпературний режим, в якому передбачається застосування досліджуваних речовин, вони можуть бути альтернативою для заборонених хладонів. Показано, також, що іммобілізація активних інгібувальних компонентів на поверхні дисперсного кремнезему може значно підсилити негативну каталітичну дію, оскільки енергія деструкції має меншу величину.

Кукуєва В.В. – кандидат хімічних наук, доцент.

- [1] R.S. Sheinson, 12thHalonOptionsTechnicalWorkingConference, May 2, (Proceeding. - Albuquerque, 2002). P.46.
- [2] В.М.Жартовський, М.Я.Откідач, Ю.В.Цапко, Науковий вісник УКРНДІПБ 2(6), 31 (2002).
- [3] M.R. Zachariah, P.R. Westmoreland, D.R. BurgessJr., W. Tsangand C.F. Melius, J.Phys.Chem. 100, 8737 (1996).
- [4] D.R. Burgess Jr.; V.R. Zachariah; W. Tsang; P.R. Westmoreland, ACS Symp. Ser.; Washington DC. 611, chapter 25 (1995).
- [5] BurgessD.R.Jr., NIST Tech. Note 1412, 1 (1995).
- [6] G.S.Fallon, H.K.Chelliah, G.T.Linteris, CombustionInstituteSymposium (International) onCombustion, 26th. July 28-August 2, 1999. (Proceedings. Volume 1. – N 6. – Napoli, Italy, CombustionInstitute, Pittsburgh. PF., 1999).P. 1395.
- [7] Vora Namrata, Combustionandflame. 126, 1393 (2001).
- [8] G.T. Linteris, D.R. BurgessJr, V. Babushok, V. Zachariah, W. Tsangand, P. Westmoreland Combustionand Flame 113(1-2), 164 (1998).
- [9] Н.Ю. Е.М.Кеннеді, J.C.Mackie; B.Z. Dlugogorski, HalonOptionsTechnicalWorkingConference. – May 16-18, 2006: 16thProceedings (Albuquerque, NM. 2006).P.1.
- [10] В.В. Кукуєва, О.А. Кириллов, В.В.Лобанов, О.О.Чуйко, Міжвідомчий збірник наукових праць „Хімія, фізика и технологияповерхности”, Киев, Наукова думка, 11-12, 154 (2006).
- [11] В.В. Кукуєва, А.А. Кирилов, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов, Chemistry, physics and technology of surfaces, Issues 7-8, 1587 (2002).
- [12] А.В. Немухин, Б.Л. Григоренко, А.А. Грановский, Вестн. Моск. Ун-та, Сер. 2. Химия, 45(2), 75 (2004).
- [13] Ю.И. Горлов, Теоретическая и экспериментальнаяхимия 22(5), 533 (1986).
- [14] Кремнеземы в медицине и биологии. Под ред. Чуйко (Киев-Ставрополь, 1993).
- [15] В.В. Кукуєва, Вопросыхимии и химическойтехнологии 1, 40 (2005).
- [16] В.В. Кукуєва, В.М.Богатирьов, В.В. Лобанов, Пат. №39937 Україна, А62D 1/00. Застосування високодисперсного фосфоровмісного кремнезему к активної основи для вогнегасних порошків багатоцільового призначення / – Заявл. 12.06.2008;Опубл.25.03.2009; Бюл. № 6. – 4 с.

V.V. Kukueva

Quantum-Chemical Research of Fluoro Containing Hydrocarbons, That Have Fire Extinguishing Effect

InstituteofFireSafetynamedafterChernobylHeroesofCivilProtectionUniversityOfUkraine, Cherkassy

Researchofprobabledestructionproductsoffireextinguishingsubstanceshavebeenprovidedby quantum-chemical calculations. Itwasshown that formation of atomic fluorine and fluorinate dradical spromotetoretardation of elementary flamereactions. It wasproved that active inhibiting components dissociate from silicasurfacemucheaply, thanmolecularcases.

Keywords: quantum-chemical calculation, Halonreplacement, Flameinhibitor, active centers of flame.

А.М. Дацюк

Вплив точкового дефекту вуглецевої нанотрубки типу (8,0) на розподіл молекулярного електростатичного потенціалу в околі її порту

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Ген. Наумова, 17, 03164, Київ, Україна,
E-mail: andriy-datsyuk@ukr.net*

В роботі проаналізовано вплив точкового дефекту на електронну та просторову будову модельної вуглецевої нанотрубки (8,0) в залежності від розміщення вакансії в структурі нанотрубки. На основі проведених квантовохімічних розрахунків, використовуючи напівемпіричні та неемпіричні підходи, побудовано карти розподілу молекулярного електростатичного потенціалу в площині, перпендикулярній головній осі нанотрубки. Показано, що дефекти типу «вакансія», які розміщуються за межами першого гексагонального вуглецевого пояса практично не впливають на топологію розподілу молекулярного електростатичного потенціалу в околі входу в вуглецеву нанотрубку, натомість хімічну активність портових атомів такої нанотрубки можуть визначати точкові дефекти вакансійного типу, що розміщуються в першому гексагональному поясі.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, молекулярний електростатичний потенціал, точковий дефект, квантовохімічні розрахунки.

Стаття постуила до редакції 23.03.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

З часу відкриття вуглецевих нанотрубок (ВНТ) [1] вони не перестають бути об'єктами активних наукових пошуків, теоретичних та експериментальних досліджень [2]. Таке стало зацікавлення зумовлене їх унікальними механічними, оптичними, електронними та іншими властивостями [3]. Крім того, існування великого різноманіття структур ВНТ, які утворюються внаслідок їх синтезу, очищення та модифікування потребує вивчення властивостей кожної з цих структур для виявлення певних закономірностей [4]. Відомо, що згадані вище властивості ВНТ переважно залежать від діаметру ВНТ і майже не залежать від довжини нанотрубки [5]. Багато робіт в цьому напрямку присвячено вивченню просторової та електронної будови канонічних вуглецевих нанотрубок типу «zigzag» та «armchair» [2]. Зустрічаються й публікації з дослідження дефектних нанотрубок, проте вони, як правило, розглядають одиничні дефекти та їх локальні взаємодії [6-8]. Цілеспрямоване створення точкових дефектів сприяє зміні просторової та

електронної структури ВНТ, проте в літературі відсутні результати робіт з комплексного вивчення топології точкових дефектів та їх впливу на активні центри вуглецевих наноструктур. Такими активними центрами є порти ВНТ, які більш сприятливі, порівняно з звичайною поверхнею нанотрубки, для хімічного модифікування з метою надання вуглецевим матеріалам потрібних властивостей [9].

В даній роботі вперше здійснено спробу дослідити за допомогою теоретичного моделювання, зокрема використання методів квантової хімії, вплив розміщення точкового дефекту типу вакансії на формування молекулярного електростатичного потенціалу (МЕСП) в околі портів вуглецевої нанотрубки та встановити певні закономірності щодо ролі таких дефектів. Карти розподілу МЕСП дозволяють виявити ділянки в околі ВНТ, найбільш сприятливі для взаємодії з нуклеофільними чи електрофільними реагентами [10]. Такий підхід, з нашої точки зору, повинен сприяти виявленню фундаментального зв'язку «структура-властивість» та створенню теоретичної основи селективної функціоналізації вуглецевих нанотрубок.

I. Об'єкти та методи дослідження

Для проведення даного дослідження було вибрано структуру реально існуючої вуглецевої нанотрубки типу «zigzag» з індексами хіральності (8,0), довжиною 19,9 Å та діаметром 6,2 Å, портові атоми якої насичені атомами водню задля уникнення краєвих ефектів (рис. 1). В даній структурі уявно можна виділити 5 гексагональних вуглецевих поясів (ГВП), перший та другий з яких є симетричними п'ятому та четвертому, третій з них є центральним. На основі структури даної ВНТ було побудовано 8 дефектних структур, що моделювали ВНТ з дефектом типу вакансія, яка утворювалася шляхом виключення з структури нанотрубки атомів вуглецю, пронумерованих від 1 до 8 (рис. 1). Брутто формула таких дефектних структур – C₁₅₉H₁₆.

Оптимізацію просторової будови ВНТ з дефектом типу вакансія проводили за допомогою напівемпіричного методу РМЗ [11], який широко використовується в дослідженні вуглецевих нанотрубок. Далі, з використанням оптимальної просторової будови ВНТ, була одержана її неемпірична хвильова функція в базисному наборі 3-21G з використанням дифузійних та поляризаційних функцій [12], яка дала можливість виконати розрахунок розподілу молекулярного електростатичного потенціалу в площині входу в ВНТ (рис. 1). Такий підхід є досить виправданим,

зважаючи на розміри структур, що піддаються дослідженню. Для розрахунків використовували програмний модуль Firefly 8.1.0 [13].

Точність оптимізації геометричних параметрів становила 10⁻⁵ ат. од. (26 Дж) (похідна енергії по декартовій координаті). Самоузгодження енергії виконано з точністю 10⁻⁵ ат. од. (26 Дж).

II. Результати та їх обговорення

Відомо, що не завжди атоми чи молекули перебувають в основному, синглетному стані. Як свідчать літературні дані, так і наші дослідження [14], що стабільними можуть бути вищі мультиплети. При цьому, до цих пір однозначно визначити, який з станів буде основним, неможливо. Тому розрахунок восьми дефектних структур, кожна з яких має однакову і парну кількість електронів n_e = 970 було проведено для їх можливих станів з мультиплетністю Ms = 1, Ms = 3, Ms = 5, Ms = 7, Ms = 9 та Ms = 11. Результати квантовохімічного розрахунку енергії рівноважних оптимальних структур ВНТ (рис. 2) при заданих мультиплетностях наведено в таблиці 1.

Внаслідок оптимізації геометричних параметрів вуглецевих нанотрубок відбувається реконструкція вуглецевого каркасу (рис. 2). Причому, у дефектних структур, в яких відсутні атоми C1, C2, C6 спостерігається таке впорядкування, при якому лише

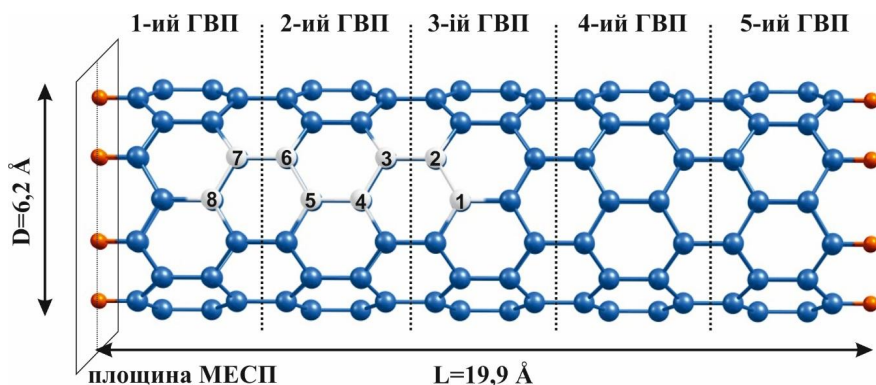


Рис. 1. Модель вуглецевої нанотрубки типу (8,0) з зазначенням гексагональних вуглецевих поясів; атомів вуглецю (1-8), які в подальшому видалялися з структури ВНТ; площини, в якій розраховували МЕСП.

Таблиця 1

Енергії рівноважних станів вуглецевих нанотрубок в різних мультиплетних станах

Вуглецева нанотрубка з дефектом типу вакансія	Енергія*, ат. од. при заданій мультиплетності Ms					
	Ms=1	Ms=3	Ms=5	Ms=7	Ms=9	Ms=11
C ₁₅₉ H ₁₆ (C1)	-699,81307	<u>-700,28035</u>	-700,23014	-700,24414	-700,23525	-700,22496
C ₁₅₉ H ₁₆ (C2)	-699,81368	-700,28000	<u>-700,29044</u>	-700,24432	-700,23536	-700,22429
C ₁₅₉ H ₁₆ (C3)	-699,81882	-700,22126	-700,23050	-700,21851	<u>-700,23531</u>	-700,22505
C ₁₅₉ H ₁₆ (C4)	-699,81548	-700,23190	-700,23208	<u>-700,24509</u>	-700,23539	-700,22298
C ₁₅₉ H ₁₆ (C5)	-699,81635	-700,22511	-700,23190	<u>-700,24480</u>	-700,23558	-700,20630
C ₁₅₉ H ₁₆ (C6)	-699,82044	<u>-700,28488</u>	-700,21010	-700,24782	-700,25717	-700,25242
C ₁₅₉ H ₁₆ (C7)	-699,84998	<u>-700,28030</u>	-700,23735	-700,24534	-700,23435	-700,18054
C ₁₅₉ H ₁₆ (C8)	-699,96081	-700,35888	-700,23393	<u>-700,35978</u>	-700,32286	-700,25204

* – підкреслено найнижче значення енергії

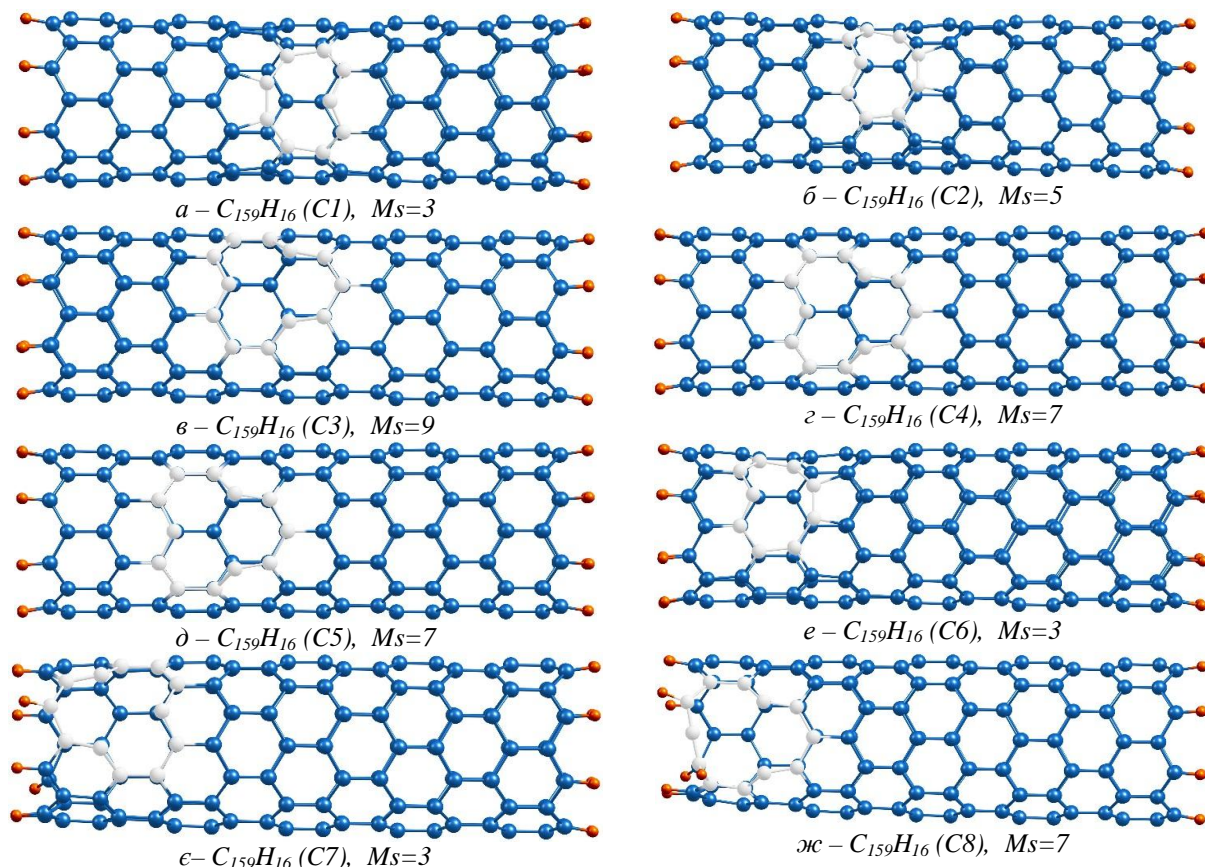


Рис. 2. Зображення рівноважних структур дефектних ВНТ в їх основних станах (світлими кульками виділено каркас з атомів вуглецю, що оточує точковий дефект).

один атом вуглецю перебуває у стані sp -гібридизації, а у структурах з вакансіями C3-C5, C7-C8 таких атомів вуглецю є по три.

Аналізуючи значення енергії рівноважних станів ВНТ (табл. 1), можна спостерігати таку закономірність, що вуглецеві нанотрубки, які в рівноважному стані мають найменшу кількість атомів вуглецю в стані sp -гібридизації (ВНТ з точковими дефектами C1, C2, C6) є найбільш стабільними з енергетичної точки зору. Так, якщо взяти за нуль найменше значення енергії (випадок вакансії C2) і перевести інші значення в кДж/моль, то ВНТ з вакансією C1 буде мати значення рівноважної енергії 26,5 кДж/моль, C3 – 144,7 кДж/моль, C4 – 119,0 кДж/моль, C5 – 119,8 кДж/моль, C6 – 14,6 кДж/моль, C7 – 26,6 кДж/моль, C8 – 80,5 кДж/моль. Разом з тим, для них в цілому характерні нижчі значення мультиплетностей, порівняно з іншими нанотрубками.

Для виявлення впливу розглянутих дефектів на потенційну реакційну здатність портів ВНТ було розраховано МЕСП в площинах розміром 0,20 нм \times 0,20 нм, які проходить через атоми водню і є перпендикулярними головній осі вуглецевих нанотрубок.

Як видно з рис. 3, топологія розподілу МЕСП залишається майже незмінною у нанотрубках з дефектами C1-C6. Значні зміни в формі

еквіпотенціальних кривих МЕСП починають проявлятися у ВНТ з дефектами C7 та C8. Варто зазначити, що ці дві вакансії (C7 та C8) знаходяться в першому ГВП і, очевидно, їх геометрична близькість та вплив на електронну структуру є вагомими чинниками, які формують молекулярний електростатичний потенціал в околі портових атомів ВНТ. Усі площини з розподілом МЕСП характеризуються позитивними його значеннями в околі портових атомів ВНТ. Такі вуглецеві нанотрубки повинні проявляти електрофільні властивості і бути сприятливими для взаємодії з електронодонорними молекулами. Проте в ВНТ з точковим дефектом C8 спостерігаються локальні невеликі ділянки, в яких МЕСП має негативні значення, тобто ці ділянки проявляють нуклеофільні властивості.

Висновки

Теоретичне моделювання рівноважних структур вуглецевих нанотрубок на основі квантово-хімічних розрахунків дало змогу показати, що у ВНТ з точковими дефектами вакансійного типу (на прикладі моделі (8,0)) спостерігається два типи реконструкції вуглецевого каркасу: коли в структурі є 1 атом вуглецю в стані sp -гібридизації і коли є 3 таких атоми. Встановлено, що у першому випадку

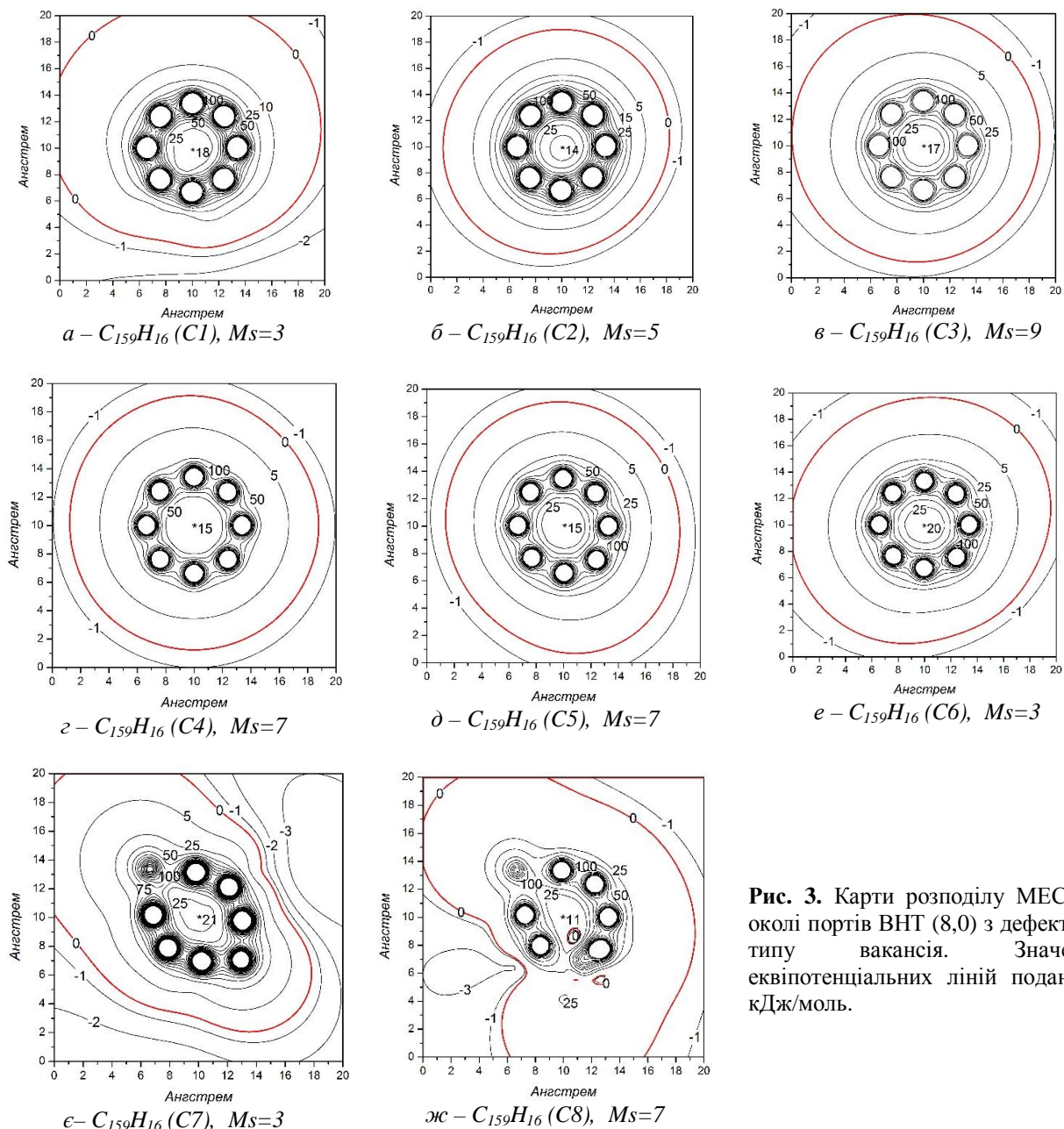


Рис. 3. Карты розподілу МЕСП в околі портів ВНТ (8,0) з дефектами типу вакансія. Значення еквіпотенціальних ліній подано в кДж/моль.

такі дефектні структури є більш стабільними, порівняно з структурами, в яких більша кількість атомів вуглецю перебуває в стані *sp*-гібридації. На основі карт розподілу МЕСП виявлено, що точкові дефекти, які розміщені поза першим гексагональним вуглецевим поясом фактично не впливають на топологію розподілу потенціалу в околі порта ВНТ, проте вакансії, які знаходяться в першому ГВП істотно спотворюють карти МЕСП. Таким чином,

одержані результати свідчать про нікчемний вплив внутрішніх дефектів вакансійного типу у ВНТ типу (8,0) на електронну будову портових атомів ВНТ, які є потенційними активними центрами ВНТ в реакціях їх модифікування.

Дацюк А.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України.

- [1] S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
- [2] K. Tanaka, S. Iijima (Ed.), Carbon Nanotubes and Graphene, Elsevier, 2014.
- [3] А.В. Елецкий, Успехи физ. наук 167(9), 945 (1997).
- [4] Э.Г. Раков, Успехи химии, 69(1), 41 (2000).
- [5] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes (Academic Press, 1996).
- [6] S. Ghosh, V. Padmanabhan, Diamond & Related Materials 59, 47 (2015).
- [7] C. Tabtimsai, S. Keawwangchai, N. Nunthaboot, V. Ruangpornvisuti, B. Wannoo, J. Mol. Model 18(8), 3941 (2012).

- [8] M. Canadija, J. Brnic, *ProcediaEngineering* 100, 213 (2015).
- [9] А.М. Дацюк, Т.Ю. Громовой, В.В. Лобанов, *Теорет. эксперим. химия* 40(5), 269 (2004).
- [10] В.В. Лобанов, Ю.И. Горлов., А.А. Чуйко и др. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов (ВЕК, Киев, 1999).
- [11] J.J.P. Stewart, *J. Mol. Model* 10, 155 (2004).
- [12] E.R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* 86(4), 681 (1986).
- [13] A.A. Granovsky, Fireflyversion 8.1.0.G, www. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- [14] А.М. Дацюк, И.Г. Сидоренко, В.В. Лобанов, *Химия, физика и технология поверхности* 13, 239 (2007).

A.M. Datsyuk

Effect of Point Defect in Carbon Nanotube (8.0) on the Molecular Electrostatic Potential distribution Near it Edge

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: andriy-datsyuk@ukr.net

The influence of point defect on the electronic and spatial structure of carbon nanotubes (8.0) have been studied depending on the placement vacancies in the structure of nanotubes.

On the basis of quantum-chemical calculations and using semi-empirical and *ab initio* approaches the maps of the distribution of molecular electrostatic potential were builds in the planes which are perpendicular to the main axis of the nanotubes. It is shown that defects such as vacancy, are placed outside the first hexagonal carbon belt no effect on the topology of the distribution of molecular electrostatic potential in the vicinity of the entrance to the carbon nanotube. Instead, reactivity of port's atoms such nanotubes may determinated point defects of the vacancy type to be placed in first hexagonal belt.

Keywords: carbon nanotubes, molecular electrostatic potential, point defect, quantum-chemical calculations.

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

Розвиток атомістичної теорії утворення нової фази в адсорбованих шарах у зовнішньому електричному полі

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

У статті розглянута швидкість зародкоутворення у рамках розвинутої атомістичної теорії. Отримано вираз для розрахунку гетерогенної швидкості зародкоутворення в адсорбованих шарах у зовнішньому електричному полі, який враховує критерій стійкості зародка нової фази. На прикладі електрокристалізації нікелю розраховані значення швидкості зародкоутворення в рамках розвинутої атомістичної теорії і класичної теорії нуклеації. Проведено порівняння з експериментальними значеннями. Показано, що при великих перенапругах на катоді розвинена атомістична теорія дає значення швидкості зародкоутворення ближчі до експериментальних.

Ключові слова: атомістична теорія зародкоутворення, утворення нової фази, швидкість зародкоутворення, адсорбований шар, енергія зв'язку, енергія активації поверхневої дифузії.

Стаття постуила до редакції 12.04.2015 ; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Розвиток фізики конденсованого стану в даний час пов'язаний зі створенням фізико-хімічних процесів отримання нових матеріалів, важливе місце серед яких займають тонкі і надтонкі металеві плівки. Існують різноманітні технології отримання металевих плівок і наноплівок. Серед них найбільш широке поширення отримали процеси пов'язані з конденсацією речовини з пари або з розчинів на підкладці. Перевагою цих методів є можливість керувати в широких межах утворенням і ростом нової фази в адсорбованих шарах. Крім того процес адсорбції може проходити під зовнішніми впливами, такими як електричні і магнітні поля, лазерне випромінювання. Серед технологій осадження речовини на підкладку з розчинів особливо ефективним є електролітичне осадження, що забезпечує широкі можливості управління формуванням структури і властивостей металевих плівок.

Одним із головних завдань електроосадження є можливість керування поверхневою структурою, що не може бути реалізовано без використання теоретичного підходу до дослідження процесу утворення нової фази.

В даний час для опису нуклеації використовується класична теорія зародження, наведена у працях Гіббса, Зельдовича, Фольмера,

Странського і Каїшева [1-4], яка задовільно описує нуклеацію при рівноважних умовах кристалізації. Однак під час утворення нової фази в адсорбованих шарах, за умов великих перенапруг на катоді, експерименти показали, що реальні зародки складаються з декількох атомів [5]. Зазначимо, що при таких розмірах зародків втрачає сенс така безперервна термодинамічна величина, як поверхневий натяг. У таких зародках неможливо визначити поверхню, яка розділяє фази, та розділити властивості на об'ємні й поверхневі. У цьому полягає один з принципових недоліків класичної теорії, який неможливо подолати в рамках самої теорії.

Відома [6] атомістична теорія нуклеації Уолтона для нерівноважних умов кристалізації розроблена для конденсації з газової фази, яка дозволяє описувати малі кластери атомів або молекул. У цій теорії не враховувався вплив катодного потенціалу та структури підкладки на умови кристалізації. У ряді робіт, присвячених теорії нуклеації, йдеться про необхідність використання атомістичної теорії при електрокристалізації за умов великих перенапруг на катоді [7]. Крім того, при механізмі прямого вбудовування, який спостерігається при електрокристалізації, нуклеація може бути описана в рамках атомістичної теорії [8]. Однак розвиток і застосування теорії Уолтона було ускладнено, в першу чергу, через складність визначення енергії зв'язку ад-атомів в кластері і з атомами підкладки. Розвиток методів квантової механіки,

Таблиця

Швидкість зародкоутворення нікелю на мідній підкладці ($\eta=0,5$ В)

N	ΔE , eВ	E_S , eВ	J_{theor} , $M^{-2} c^{-1}$	J_{theor}^* , $M^{-2} c^{-1}$	J_{exp} , $M^{-2} c^{-1}$
1	10,9	0,53	$4,54 \cdot 10^{15}$	$9,7 \cdot 10^{14}$	$4,7 \cdot 10^{16} \div 8,4 \cdot 10^{16}$
2	13,57		$3,36 \cdot 10^{14}$		

обчислювальної техніки і відповідного програмного забезпечення дозволяють розраховувати енергію зв'язку в кластері металів.

В роботі досліджено швидкість зародкоутворення нової фази в адсорбованих шарах у зовнішньому електричному полі металевих плівок на основі розвиненої атомістичної теорії нуклеації, що є актуальною науковою проблемою.

I. Матеріали та методика

Осадження металевих плівок нікелю здійснювали за допомогою постійного струму, уніполярного, біполярного імпульсного струму з електроліту наступного складу, г/л: - $Ni_2SO_4 \times 7H_2O$ – 300 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, $Na_2SO_4 \times 10H_2O$ – 50 г/л. Температура електроліту підтримувалась постійною і рівною 295 К. Частота проходження імпульсів струму (f) змінювалась від 30 до 1000 Гц. Шпаруватість імпульсів струму (Q - відношення періоду до тривалості імпульсу) змінювалась від 2 до 50. У якості аноду при електроосажденні використовували пластини з чистого металу.

Мікроструктуру металевих плівок досліджували методом електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопа TESLA BS 500.

Приготування тонкої фольги здійснювали за допомогою електрохімічної поліровки в електроліті наступного складу: вода дистильована – 1000 мл, сірчана кислота концентрована – 8 г, оцетова кислота – 10 г, хромовий ангідрид – 10 г, двохромовокислий натрій – 30 г. Робоча температура електроліту 333 К, густина струму $2000 A/m^2$, анод - неіржавіюча сталь.

II. Результати та їх обговорення

В атомістичній теорії швидкість утворення зародків (J) визначається виразом [6]:

$$J = N_n \Gamma_n, \quad (1)$$

де N_n – кількість кластерів розміром n , Γ_n – швидкість, з якою одиночні атоми приєднуються до зародка розміру n . Якщо атоми дифундують по поверхні з середньою швидкістю v , то

$$\Gamma_n = \sigma_n N_1 v, \quad (2)$$

де σ_n – ширина захвату критичним зародком одиночного атома. У деякому наближенні

$$v = av \exp\left(\frac{-E_S}{kT}\right), \quad (3)$$

де a – відстань між адсорбційними ділянками, v –

частота приєднання і E_S – енергія активації для поверхневої дифузії, k – постійна Больцмана, T – абсолютна температура. Таким чином,

$$\Gamma_n = \sigma_n N_1 av \exp\left(-E_S/kT\right). \quad (4)$$

Отримане рівняння справедливе тільки в тому випадку, коли кластери не розпадаються. Тоді важливим параметром стає енергія зв'язку атомів у кластері ΔE . Отже, з урахуванням енергії зв'язку вираз для швидкості прийме вигляд:

$$\Gamma = v \exp\left(-\frac{\Delta E + E_S}{kT}\right). \quad (5)$$

Грунтуючись на формулах (1-5), з урахуванням що при електрокристалізації потік ад-атомів визначається з густини струму, було отримано вираз для швидкості зародкоутворення в адсорбованих шарах:

$$J = \frac{j}{ze} \exp\left(-\frac{\Delta E + E_S}{E_{ad} + kT}\right), \quad (6)$$

де j – густина струму, яка визначається експериментально з вольтамперної характеристики, z – валентність іонів, які розряджаються, e – заряд електрона, ΔE і E_S – енергія зв'язку і енергія активації адсорбованого атома, E_{ad} – енергія ад-атома. У випадку зародження нової фази в адсорбованих шарах, як згадувалося вище, необхідно до енергії теплового руху додавати ще енергію отриману ад-атомом в зовнішньому електричному полі.

Квантово-механічний підхід використаний нами для розрахунків енергії зв'язку і енергії активації поверхневої дифузії, як і самі значення величин ΔE і E_S приведені в роботах [9-12].

Розглянемо зародкоутворення нікелю на мідній підкладці, коли до активного центру підкладки в адсорбованому шарі приєднується один ад-атом і два ад-атома (N), що робить такий комплекс стабільним агрегатом нової фази, здатним рости при даній перенапрузі за рахунок підведення нових ад-атомів.

У табл. наведені значення ΔE , E_S і швидкість зародкоутворення (J_{theor}), розрахована за формулою (6), а також наведені для порівняння значення швидкості зародкоутворення (J_{theor}^*), отримані в рамках класичної теорії зародкоутворення [13]:

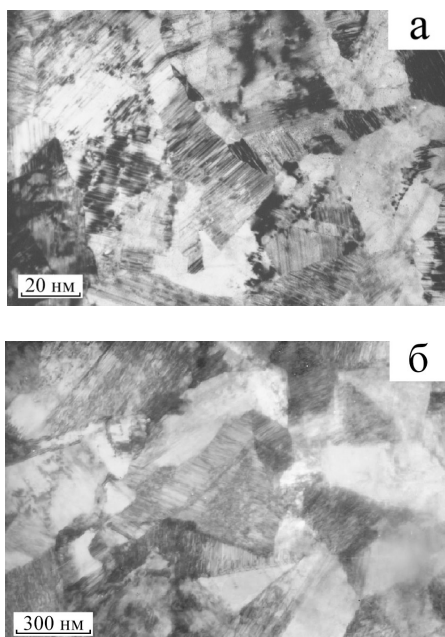


Рис. Мікрофотографії нікелевих плівок:
 а – $\eta = 0,5 \text{ В}$, $f = 30 \text{ Гц}$, $Q = 32$; б – $\eta = 0,1$,
 $f = 200 \text{ Гц}$, $Q = 2$

$$J_{theor} = \frac{j}{ze} \exp\left[-\frac{4\sigma^3 V_0^2}{z^2 F^2 \eta^2} \left(-\frac{V_0}{r_{am}^3 RT} + \frac{1.26\pi}{kT}\right)\right], \quad (7)$$

де j – густина струму, яка визначається експериментально з вольтамперної характеристики, F – постійна Фарадея, R – універсальна газова стала, V_0 – молярний об'єм, σ – коефіцієнт поверхневого натягу, r_{am} – радіус атома, η – перенапруга на катоді.

Для перевірки отриманих вище теоретичних результатів була оцінена швидкість зародкоутворення, виходячи з розмірів субзерен (L).

З цією метою були приготовлені фольги для електронно-мікроскопічного аналізу таким чином, щоб можна було оцінити розміри субзерен, найближчих до підкладки. На рис. наведені фотографії нікелевих фольг, отриманих за допомогою електронного мікроскопа, які були використані для визначення розміру субзерен. Розрахунки побудовані на тій підставі, що при електрокристалізації з кожного критичного зародка виростає субзерно. Алгоритм розрахунку був наступним.

Моношар металевої плівки з розмірами кристалітів L виростає за час τ . Час τ визначався з виразу для швидкості осадження плівки

$$d = \frac{jk\tau}{\rho}, \quad (8)$$

де d – товщина плівки, j – середня густина струму, k – електрохімічний еквівалент, τ – час осадження, ρ – густина металу, що осаджується.

Далі визначали кількість кристалітів, що виростили за одиницю часу на одиничній поверхні. Це і є швидкістю зародкоутворення.

З таблиці видно, що значення швидкості зародкоутворення, розраховані в рамках атомістичної теорії для зародка, що містить тільки один атом, за виразом (6) ближчі до експериментальних результатів. Це також доводить справедливості механізму прямого вбудовування, який спостерігається при великих перенапругах. У той час, як для зародка, який містить два атоми, значення

J_{theor} значно гірше узгоджуються з експериментом.

Таким чином, розраховані значення швидкості зародкоутворення для великих перенапруг ($\sim 0,5 \text{ В}$) показують правомірність застосування атомістичної теорії нукліації.

- [1] Дж.В. Гиббс, Термодинамика. Статистическая механика (Москва, Наука, 1982).
- [2] Я.Б. Зельдович, Журнал экспериментальной и теоретической физики 12(11-12), 525 (1942).
- [3] М. Фольмер, Кинетика образования новой фазы (Москва, Наука, 1986).
- [4] И.Н. Странский, Р.К. Каишев, Успехи физических наук 21(4), 408 (1939).
- [5] Физическая энциклопедия / Под. ред. А.М. Прохорова (Москва, Сов. Энциклопедия, 1990).
- [6] D. Walton, The journal of chemical physics 37(10), 2182 (1962).
- [7] A. Milchev, Electrocrystallization. Fundamentals of nucleation and growth (Kluwer Acad. Publ., 2002).
- [8] А.И. Данилов, Ю.М. Полукаров, Электрохимия 17, 1883 (1981).
- [9] Е.П. Штапеко, В.О. Заблудовський, Є.О. Воронков, Фізика і хімія твердого тіла 10(2), 473 (2009).
- [10] Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский, Е.О. Воронков, Физика и химия обработки материалов 1, 98 (2010).
- [11] Е.П. Штапеко, В.О. Заблудовський, Є.О. Воронков, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования 12, 95 (2010).
- [12] Е.П. Штапеко, В.О. Заблудовський, В.В. Дудкіна, Фізика і хімія твердого тіла 15(4), 618 (2014).
- [13] К. Феттер, Электрохимическая кинетика (Москва, Химия, 1967).

E.Ph. Shtapenko, V.A. Zabludovsky, V.V. Tytarenko

The Development of the Atomic Theory of the Formation of a New Phase in Adsorbirivannyh Layers in an External Electric Field

Dnepropetrovsk national university of railway transport, e-mail: shtapenko@rambler.ru, dudkina2@ukr.net

The article deals with the nucleation rate in the development of the atomic theory. The expression for the calculation of heterogeneous nucleation rate in adsorbed layers in an external electric field, which allows for the stability criterion nucleus of a new phase. For example, the values of nickel electrocrystallisation nucleation rate in the development of the atomic theory and the classical theory of nucleation. A comparison with the experimental values. It is shown that at high overvoltage at the cathode developed atomic theory gives values of the nucleation rate closer to the experimental.

Keywords: atomic theory of nucleation of a new phase, the nucleation rate, the adsorbed layer, the binding energy, the activation energy of surface diffusion.

Г.М. Розанцев

Структурні фрагменти ізополівольфрамат-аніонів та енергії Гіббса їх утворення

Донецький національний університет, м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21, rector@donnu.edu.ua

За даними рН-потенціометричного титрування, використовуючи метод математичного моделювання (програма CLINP 2.1, метод Ньютона), знайдені концентраційні константи за різних іонних силах $I=0,01 - 0,5$ М, оброблені методом Пітцера, які дозволили отримати значення логарифмів термодинамічних констант утворення ізополівольфрамат-аніонів. Розраховано стандартні енергії Гіббса утворення ізополівольфрамат-аніонів, що дозволяють оцінити термодинамічну ймовірність реакцій, які можна використовувати при синтезі солей, що містять ці аніони. Аналіз відомих ізополіаніонів дозволив виділити п'ять фрагментів: WO , W_2O , W_3O , W_4O і W_5O , з яких можна побудувати їх структури. Розраховані величини стандартних енергій Гіббса утворення цих фрагментів, використання яких дозволило запропонувати неохарактеризовану будову гексавольфрамат-аніону $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, що не містить трьох кінцевих атомів кисню. Запропоновано використовувати енергії Гіббса фрагментів для прогнозування значень констант рівноваги в процесі математичного моделювання.

Ключові слова: ізополівольфрамат-аніони, стандартна енергія Гіббса утворення.

Стаття постуила до редакції 12.01.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

У кристалографічному відношенні будова кисневмісних сполук вольфраму (+6), які входять до класу поліоксометалатів є однією з найбільш складних. Слід зазначити, що в першу чергу мова йде про ізо- та гетерополіаніони, різноманітність яких викликає складнощі не тільки при вивченні структур, а навіть і при їх класифікації. Відомо, що при утворенні ізополі- та гетерополівольфраматів мономерні структурні поліедри WO_n можуть поєднуватися вершинами, ребрами та рідше гранями, що пояснюється дією електростатичних принципів та принципів співвідношення радіусів. Дія останнього для W^{6+} , який має іонний радіус у поліаніонах за Шенном-Прюїтом [1] $\sim 0,74$ Å, виявляється в тому, що структурним поліедром майже завжди є октаедр WO_6 . Навіть у випадку ортовольфраматів, поряд з невеликим числом відомих острівних структур, наприклад типу шееліта, реалізуються полігонно-сітчасті та блочні структури. У блочних поліаніонів подальше поєднання октаедрів підкоряється загальним правилам, які запропонував Ліпскомб [2], а далі розвинули Поуп [3] та Порай-Кошиц [4]. Згідно цим правилам в октаедричних комплексах з d^0 конфігурацією вольфраму зв'язки металу з кінцевими атомами кисню завжди знаходяться в *цис*-положенні одна до одної. З урахуванням правил заборони симетрії для утворення π -зв'язку у фрагменті $W=O$

використовуються t_{2g} орбіталі вольфраму, тому таких *цис*-орієнтованих кінцевих групіровок не може бути більше трьох. Експериментальні дані свідчать про те, що в реальних полімерних кисневмісних структурах частіше зустрічаються один або два ніж три кінцеві атоми кисню. Кінцеві атоми кисню утворюють в структурі поліаніону фрагменти $O-W=O$. У такому фрагменті незважаючи на делокалізацію π -зв'язку має місце зменшення енергій зв'язку з киснем, що знаходиться у *транс*-положенні до кінцевого. Слід зазначити, що такий кисень поводить себе як «псевдокінцевий» і для нього виконується правило підвищеного координаційного числа. В реальних будовах полівольфрамат-аніонів такий кисень може бути зв'язаний з двома, трьома, чотирма або п'ятьма атомами вольфраму. Все це призводить до того, що поліаніони не можуть бути центросиметричними по відношенню до атомів вольфраму в будові, а при зв'язуванні тільки ребрами не можуть мати внутрішніх порожнин. Тому у кожному випадку вольфрам не знаходиться у центрі свого поліедру з атомів кисню, а сильно зміщений до зовнішньої частини структури поліаніону, тобто до вершини чи ребра власного поліедру. Відомо, що найбільш різноманітними за типами структури виявилися аніони, що утворюються при підкисленні водних розчинів WO_4^{2-} , при чому, при підвищенні кислотності $Z = v(H^+) / v(WO_4^{2-})$ збільшується ступінь конденсації, який досягає 12 у випадку пара- та метавольфрамат-аніонів. Саме такі структури, які

іноді називають акваполіаніонами, будуть об'єктами подальшого аналізу.

I. Експериментальна частина

Дослідження процесів поліконденсації проводили методом рН-потенціометрії на іономері «И-160» у водних розчинах ортовольфрамат-аніонів з $C_w = 10^{-3} - 0,1$ моль/л при $298 \pm 0,5$ К з іонною силою $I(KNO_3) = 0,05 - 0,50$ моль/л в діапазоні $Z = 0,0 - 2,5$. Отримані результати використовувалися для подальшого математичного моделювання рівноваг у розчині за програмою CLINP 2.1 [5] і розрахунку логарифмів концентраційних lgK_C (метод Ньютона (quasi-Newton)) та термодинамічних lgK^0 (метод Пітцера (Pitzer)) констант утворення ізополівольфраматів (ІПВА). Достовірність отриманих даних контролювали різницею в вимірних і розрахованих значеннях рН ($\Delta pH \leq 0,15$ од. рН), величинами середньоквадратичних відхилень (S) lgK_C ,

значеннями залишкової дисперсії (S_0^2) та порівнянням розрахованих статистичних критеріїв (χ^2 , коефіцієнт асиметрії \tilde{A} , ексцес γ_2) із табличними даними.

II. Результати та їх обговорення

В результаті моделювання були підібрані моделі, які адекватно описували процеси, що відбуваються у розчині і містили наступні іони: $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$, $HW_7O_{24}^{5-}$, $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$, $W_{10}O_{32}^{4-}$, для яких було розраховано концентраційні константи K_C та термодинамічні K^0 .

Термодинамічні характеристики (середньозважені термодинамічні константи lgK^0 , та стандартні енергії Гіббса утворення ΔG_f^0 , кДж/моль) наведено у табл. 1. Стандартну енергію Гіббса утворення $\Delta G_{f,298}^0$ для $H_{m-2k}W_nO_{4n-k}$ розраховували за наступним алгоритмом з використанням довідкових значень для H_2O та WO_4^{2-} [6]:

$$\Delta G_f^0 \left[H_{m-2k}W_nO_{4n-k} \right]^{(2n-m)-} = \Delta G_f^0 - k\Delta G_f^0(H_2O) + n\Delta G_f^0(WO_4^{2-})$$

де $\Delta G_f^0 = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot lgK^0$.

Аналіз отриманих даних свідчить про зростання

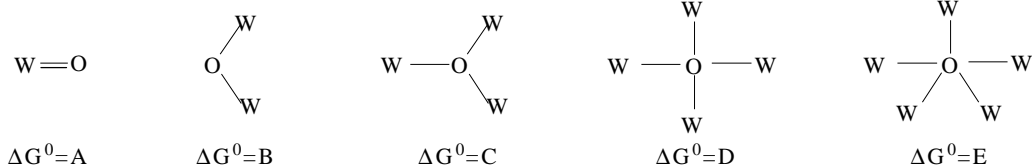
Таблиця 1
Термодинамічні характеристики
ізополівольфрамат-аніонів

Аніон	lgK^0 (S)	ΔG_f^0 , кДж/моль
$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	$53,54 \pm 0,43$	-5420
$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	$123,39 \pm 0,60$	-10457
$HW_7O_{24}^{5-}$	$76,44 \pm 0,63$	-6008
$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	$149,20 \pm 0,74$	-10132
$W_{10}O_{32}^{4-}$	$129,60 \pm 0,74$	-8153
$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	$130,02 \pm 0,71$	-10495

значення енергії Гіббса утворення ізополівольфрамат-аніонів із збільшенням ступеню конденсації при переході від гекса- до гепта-, а далі до декамерів та зі збільшенням об'єднання вершинами пакетів з трьох октаедрів, що утворилися при конденсації октаедрів WO_6 ребрами, при переході від пара- до метавольфрамат-аніонів.

Як відомо, енергіями окремих зв'язків або сумарних зв'язків в окремих групах можна скористатися для оцінки значень стандартних ентальпій утворення та ентальпій реакцій.

Структурний аналіз синтезованих кристалічних поліоксовольфраматів свідчить про обмежене число фрагментів, з яких побудована структура їх аніонів. Тому в такому сенсі можна було співставити величину ΔG_f^0 з наявністю у складі вольфрамових ізополіаніонів (рис. 1, 2, 3) п'яти таких типів зв'язків, які є найбільш характерними фрагментами будови поліоксометалатних аніонів з октаедричною координацією металу за киснем:



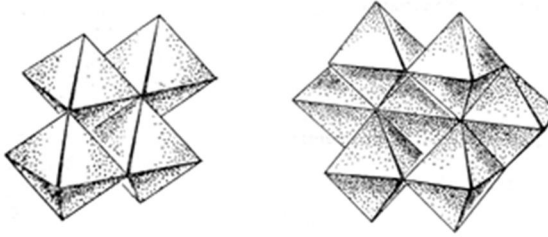


Рис. 1. Будова аніонів: а) $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$; б) $HW_7O_{24}^{5-}$.

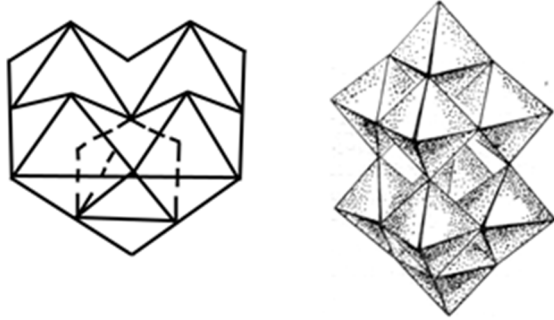


Рис. 2. Будова аніонів: а) $W_5O_{18}^{6-}$; б) $W_{10}O_{32}^{4-}$.

Найменшому ступеню конденсації відповідає тетрамерна форма $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$ (рис. 1 а), яка не зважаючи на наявність трьох кінцевих атомів оксигену, є єдиною з можливих будов тетрамерів, що не порушує структурні правила, про які йшла мова раніше (правила Ліпскомба, Попа, Порай-Кошиця). Цей аніон можна побудувати з наступного набору фрагментів: 10 зв'язків типу (А), 4 – типу (В) та 3 – типу (С). Слід зазначити, що таке співвідношення не є оптимальним, тому тетрамерні аніони нерозповсюджені. Якщо до фрагменту $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$ додати ланцюжок з трьох октаєдрів, можна утворити одну з можливих гептамерних будов, яка відповідає аніону $HW_7O_{24}^{5-}$ (рис. 1 б). В такому аніоні маємо 12 зв'язків типу (А), 8 зв'язків типу (В), 2 зв'язків типу (С) і 2 зв'язків типу (D). З іншого боку гептамерний аніон можна розглядати як структуру з трьох паралельних ланцюжків: димер–тример–димер. Така аніонна форма відома не лише у складі твердих солей [7], але й у водному розчині.

З пентамерів, незважаючи на високий заряд, найбільш вигідним є похідний від $W_6O_{19}^{2-}$ лакунарний аніон $W_5O_{18}^{6-}$ (рис. 2 а). Разом з тим, публікація про синтез солей з цим аніоном не була структурно підкріплена [8], тому будову аніону не було встановлено незважаючи на те, що цей аніон виявляє собою дуже зручну форму для подальшої полімеризації з утворенням декавольфрамат-аніону $W_{10}O_{32}^{4-}$ (рис. 2 б), який було структурно охарактеризовано в [9, 10]. В ньому наявні 10 зв'язків типу (А), 20 зв'язків типу (В) та 2 зв'язків типу (Е).

При подальшому збільшенні ступеню поліконденсації основні принципи побудови стійких ізополіаніонів можна реалізувати за рахунок сполучення октаєдрів не тільки ребрами, а й вершинами. В такому випадку у ізополіаніонів утворюється внутрішня порожнина, в якій розміщується додатньо заряджені частинки, в першу чергу – H^+ . В паравольфрамат-аніоні $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ [11, 12] дві вигнуті триади W_4O_{13} утворюють бокові стінки, а дві трикутні триади прикривають їх зверху та знизу (рис. 3 а). В такому випадку в аніоні присутні 12 зв'язків типу (А), 24 зв'язків типу (В) та 4 зв'язків типу (С). Для метавольфрамтів $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ [13, 14] чотири еквівалентні тримерні трикутні групування зв'язані вершинами так, що утворюється тетраєдрична внутрішня порожнина (рис. 3 б). Такий аніон можна побудувати з фрагментів 18 зв'язків типу (А), 18 зв'язків типу (В) та 6 зв'язків типу (С).

Якщо у складі ізополіаніонів є ОН-групи, то середнє значення ΔG_f^0 зв'язків О–Н можна оцінити по різниці ΔG_f^0 протонованого та апротонного аніонів:

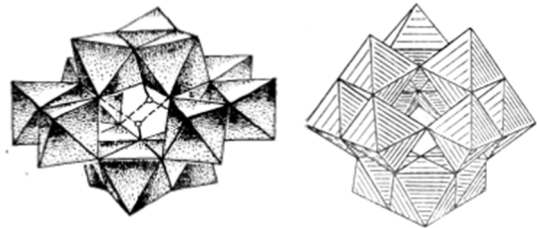


Рис. 3. Будова аніонів: а) $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$; б) $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$.

$$\Delta G_f^0(O-H) = \Delta G_f^0(HWO_4^-) - \Delta G_f^0(WO_4^{2-}) = -952,696 + 931,358 = 21,338 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_f^0(O-H) = (\Delta G_f^0(H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}) - \Delta G_f^0(W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-})) / 2 = (10495 + 10457) / 2 = 19 \text{ кДж/моль та ін}$$

Тому далі використовувалося середнє значення $\Delta G_f^0(O-H) = 20 \text{ кДж/моль}$. Таке середнє значення ΔG_f^0 утворення зв'язку О–Н можна відняти від ΔG_f^0 утворення ізополіаніона і одержати значення ΔG_f^0 , що відповідає сумі ΔG_f^0 всіх зв'язків за участю тільки вольфраму та оксигену. Наприклад в паравольфрамат-аніоні два зв'язки О–Н тому ΔG_f^0 всіх зв'язків W–O дорівнює: $-10132 + 2 \cdot 20 = -10092 \text{ кДж/моль}$. Враховуюче це,

можна скласти систему рівнянь, розв'язок яких дозволяє отримати величини А – Е.

$$\begin{cases} 12A + 24B + 4C = -10132 + 40 = -10092 \\ 18A + 18B + 6C = -10457 + 40 = -10417 \\ 10A + 4B + 2C = -3872 + 40 = -3832 \\ 12A + 8B + 2C + 2D = -6008 + 40 = -5988 \\ 10A + 20B + 2E = -8153 \end{cases}$$

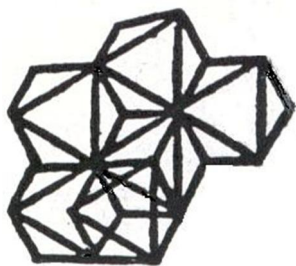


Рис. 4. Будова аніону $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$.

В результаті були розраховані значення ΔG^0 для фрагментів: A = - 221 кДж/моль, B = - 262 кДж/моль, C = - 287 кДж/моль, D = - 333 кДж/моль та E = - 352 кДж/моль. Як вже вказувалося аніони $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ не були структурно охарактеризовані, тому серед 15-ти теоретично можливих аніонів, запропонованих Порай-Кошицем [4] для цього складу, були обрані три, що мали два групування WO_3 , розташовані достатньо близько один до одного, для того, щоб їх можна було з'єднати ще через один октаедр з утворенням W_7O_{24} . Для одного з таких аніонів $\Delta G_f^0 = 12A + 7B + 2C + D + 2OH =$

- 5433 кДж/моль, що добре співпадає з експериментально отриманим - 5420 (табл. 1) і відрізняється від останнього приблизно на 0,24 %. У випадку двох інших структур, розраховані та експериментальні значення ΔG_f^0 відрізняються більше ніж на 7 %. Можна припустити, що $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ має структуру (рис. 4), близьку до запропонованою Порай-Кошицем [4], але з двома протонами, зв'язаних з киснем групвань WO_3 . В цьому випадку виконується умова про неможливість існування в структурі ізополісполук трьох кінцевих атомів кисню.

Величини A, B, C, D та E можна використовувати не тільки для аналізу ще не розшифрованих сполук, але й для прогнозування значень термодинамічних констант утворення ізополівольфрамат-аніонів. Такий підхід є доволі корисним у процесі моделювання і дозволяє суттєво зекономити час на стартовий підбір невідомих констант. Слід зазначити, що величини A, B, C, D та E можна використовувати тільки у разі аніонів, утворених сполученням октаедрів вершинами або ребрами.

- [1] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Cryst. B25, 925 (1969).
- [2] W.N. Lipscomb, Inorg. Chem. 4, 132 (1965).
- [3] M.T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometallates (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [4] М.А. Порай-Кошиц, Л.О. Автомян, Стереохимия изополи- и гетерополисоединений. Часть I. Изополисоединения (Изд-во АН СССР, Москва, 1984).
- [5] Ю.В. Холин, Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения (Фолио, Харьков, 2000).
- [6] Электронная база данных «Термические Константы Веществ», режим доступа к базе данных: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcme.html>.
- [7] Е.О. Толкачева, В.С. Сергиенко, А.Б. Илюхин, Журн. неорган. химии 42(5), 752 (1997).
- [8] J. Fuchs, R. Palm, H. Hartl, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35(22), 2651 (1996).
- [9] O.Yu. Poimanova, S.V. Radio, K.Ye. Bilousova, V.N. Baumer, G.M. Rozantsev, J. Coord. Chem. 68(1), 1 (2015).
- [10] J. Fuchs, H. Hartl, W. Schiller, Acta Cryst. B32(3), 740 (1976).
- [11] S.V. Radio, G.M. Rozantsev, V.N. Baumer, O.V. Shishkin, J. Struct. Chem. 52(1), 111 (2011).
- [12] H.T. Evans, O.W. Rollins, Acta Cryst. B 32(5), 1565 (1976).
- [13] H. Pang, Y. Chen, F. Meng, Inorg. Chim. Acta. 361, 2508 (2008).
- [14] C.-J. Zhang, Y.-G. Chen, H.-J. Pang, Inorg. Chem. Comm. 11, 765 (2008).

G.M. Rozantsev

Structural Fragments Izopolivolfamat–Anions and Gibbs Energy of Formation

Donetsk National University, Vinnytsya, Ukraine

The method of mathematical modeling (program CLINP 2.1, Newton's method) on the basis of the pH-potentiometric titration data allowed to calculate concentration constants of isopolytungstate anions (IPTA) formation at different ionic forces ($I = 0,01 - 0,5$ M). Thermodynamic constants of IPTA formation were obtained as a result of processing by Pitzer method using the concentration constants. The standard Gibbs energy of isopolytungstate anions formation were calculated. The last ones allowed to estimate the thermodynamic probability of the reactions, that can be used in the synthesis of salts containing these anions. The structure of known isopolytungstates can be built from the combination of such fragments: WO , W_2O , W_3O , W_4O and W_5O . The calculation of standard Gibbs energy of these fragments formation allowed to characterize the structure of hexatungstate-anion $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, which does not contain three terminal oxygen atoms. Such approach of using Gibbs energy of building blocks was recommended for prediction of equilibrium constants values in the mathematical modeling.

Keywords: isopolytungstate anions, standard Gibbs energy of formation.

Г. Мартинюк¹, В. Закодонський², Н. Скорейко¹, О Аксіментьєва²

Вплив природи наповнювача на хімічну стійкість і мікротвердість плівок наповнених епоксидних композитів

¹Рівненський державний гуманітарний університет, вул. Остафова, 31, 33000, Рівне, Україна, e-mail: galmart@ukr.net;

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна, e-mail: aksimen@ukr.net

Досліджено вплив мінеральних наповнювачів на процеси водопоглинання, хімічну стійкість та мікротвердість плівкових зразків епоксидних композитів, що містили як полімерну матрицю епоксидну смола УП-655 та як наповнювачі дисперсний графіт, слюду, алюміній оксид при їх вмісті 0 - 30 %. Встановлено, що введення наповнювачів суттєво впливає на весь комплекс експлуатаційних характеристик плівок. Підвищення вмісту наповнювача, особливо слюди, до 20%, приводить до уповільнення процесу і зниження кількості поглинутої плівками вологи. При дослідженні фізико-механічних властивостей наповнених епоксидних композитів встановлено, що введення мінерального наповнювача суттєво впливає на їх мікротвердість, причому характер цього впливу визначається типом і вмістом наповнювача.

Ключові слова: водопоглинання, хімічна стійкість, мікротвердість, епоксидні композити, фізико-хімічні властивості.

Стаття постуила до редакції 12.01.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Серед великої кількості полімерних матеріалів, які здавна використовувала людина спочатку у вигляді виробів зі шкіри, дерева, а потім – синтетичних пластмас та волокон, важливе місце належить епоксидним смолам та їх композитам з мінеральними неорганічними наповнювачами. Епоксидним полімерам властивий комплекс таких властивостей (адгезійних, механічних, електричних та інших), які в багатьох випадках роблять їх незамінними як основи клеїв, лакофарбових покриттів, струмопровідних адгезивів, герметиків. Епоксидні композиції використовуються в електротехнічній, електронній, радіотехнічній галузях виробництва, а також в біології та медицині [1, 2].

Забезпечення необхідних експлуатаційних характеристик епоксидних матеріалів досягається шляхом введення до їхнього складу мінеральних чи органічних наповнювачів різного типу [1-3], однак механізм їхнього впливу на фізико-хімічні властивості композитів залишається до кінця не з'ясованим. Введення наповнювачів до складу полімерних композитів, в тому числі і епоксидних, не тільки значно поліпшує технологічні властивості полімерів, але й суттєво впливає на водостійкість,

мікротвердість, електропровідність і інші показники композиційних матеріалів [4-8]. При цьому важливим аспектом їх застосування є стійкість до дії вологи та агресивних середовищ, а також механічних навантажень.

Метою даної роботи стало вивчення впливу мінеральних наповнювачів (слюда, графіт, алюміній оксид) на хімічну стійкість та мікротвердість полімерних плівок; сформованих на основі епоксидно-амінних композитів, та встановлення зв'язку між фізико-хімічними властивостями отриманих плівок та хімічною природою і вмістом наповнювачів.

I. Експериментальна частина

Полімерні композити отримували на основі епоксидної смоли УП-655 (вміст епоксидних груп 23 %). Як амінний отвердник використовували поліетиленполіамін (ПЕПА) в кількості 12 % по відношенню до епоксидної смоли. Як наповнювачі застосовували графіт, слюду, алюміній оксид, що відрізняються хімічною природою і розміром частинок. Характеристики наповнювачів наведені в таблиці 1.

Таблиця 1
Фізико-хімічні характеристики мінеральних наповнювачів

Наповнювач	Густина, кг/м ³ ·10 ⁻³	Розмір частинок, мкм	Середня питома поверхня, м ² /г
Слюда молота типу СМФ-125 (мусковит)	3,4	80 ± 30	0,18
Графіт (колоїдний) марки С-1	1,65	45 ± 26	0,32
Алюміній оксид "ADS-3"	3,97	40 ± 15	0,36

Вміст наповнювачів варіювався в межах 0 - 30 мас.%. Композити отверджували при температурі 373 - 378 К протягом 120 хвилин.

Для визначення впливу наповнювачів на фізико-хімічні характеристики отриманих полімерних плівок були досліджені процеси водопоглинання, хімічної стійкості (дія кислот), мікротвердість епоксидних композицій. Водопоглинання наповнених епоксидних композицій досліджували в умовах витримки останніх в атмосфері з підвищеною вологістю. Зразки плівокових композитів розміром 30x15x2 мм витримувались протягом 30 діб в атмосфері насичених парів води над 12 % розчином H₂SO₄. Відносна вологість повітря становила 95 % і не залежала від температури.

Масову частку поглинутої води в (%) знаходили згідно формули:

$$H = \frac{m_2 - m_1}{m_2} 100\%$$

H - водопоглинання (%); m_2 - маса вологого зразка (г); m_1 - маса сухого зразка (г).

Дія мінеральних і органічних кислот на наповнені епоксидні композити вивчалась з використанням ацетатної (оцтової) і хлоридної кислот як типових представників даного класу сполук. Масова частка ацетатної кислоти становила 9 % і 30 %; хлоридної кислоти – 35 %.

Механічні властивості (мікротвердість) полімерних плівок вивчали за допомогою консистометра Хепплера [9]. Мікротвердість визначали виходячи з проникнення (S) конусоподібного стержня в зразок під певним навантаженням і розраховували за рівнянням:

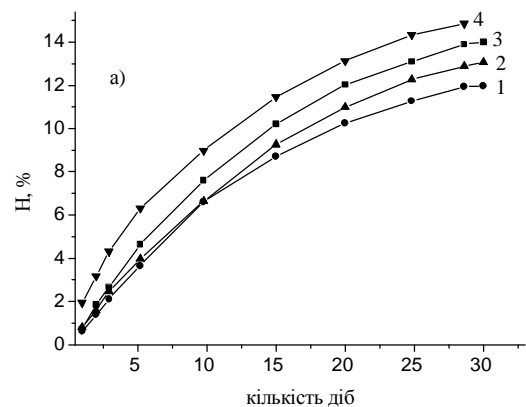
$$F_p = \frac{G}{F} = \frac{4 * G * 10^4}{p * S^2}$$

де F_p - мікротвердість, Н/м², при даному навантаженні G ; F - площа опорної поверхні зануреного у зразок конуса, м²; S - глибина проникнення.

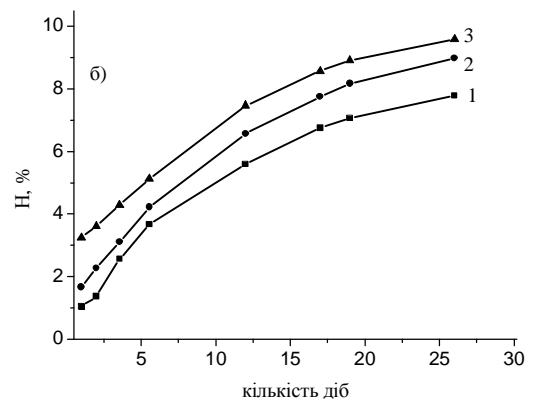
II. Результати та обговорення

Типові кінетичні криві водопоглинання зразків наведені на рисунку 1. Як видно з представлених залежностей, протягом досліджуваного періоду (біля 30 діб) відбувається підвищення вмісту води у зразках з поступовим виходом кривої в область насичення. Введення наповнювача здійснює помітний вплив на швидкість водопоглинання і на кількість поглинутої води. В загальному підвищення вмісту наповнювача приводить до зниження кількості поглинутої води і до сповільнення цього процесу. При цьому найбільший вплив спричиняє слюда, можливо внаслідок високої концентрації гідроксильних груп на її поверхні (рис. 1).

Молекули води, дифундуючи в полімер, захоплюються гідрофільними групами на поверхні частинок, що сповільнює дифузю молекул води в полімерну матрицю. Встановлено, що крім гідроксильних груп, значну роль у зв'язуванні води можуть відігравати і продукти побічних реакцій складу епоксид-епоксид, епоксид-спирт, особливо для систем з відносно низькою концентрацією отверджувача [10]. Аміни також можуть здійснювати



а



б

Рис. 1. Кінетичні криві водопоглинання плівок, що містять: 1 - слюда, 2 - графіт, 3 – алюміній оксид, 4 – ненаповнену композицію при а) 5 %, б) 30 % наповненні.

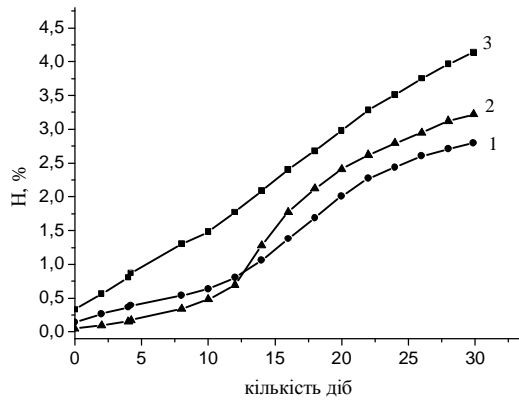


Рис. 2. Кінетичні криві поглинання 9 % розчину ацетатної кислоти композиційними епоксидними плівками при 30 % наповненні: 1 – графіт, 2 – алюміній оксид, 3 – слюда.

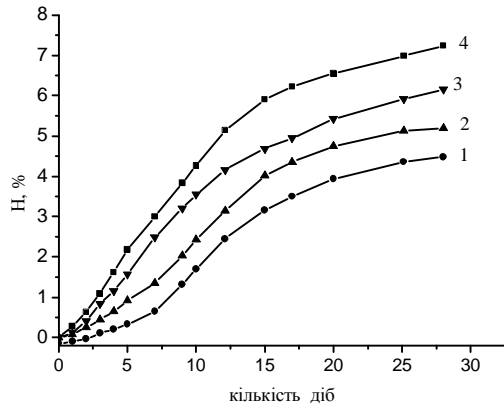


Рис. 3. Кінетичні криві поглинання 35% розчину хлоридної кислоти композиційними епоксидними плівками, при 5% наповненні: 1 - алюміній оксид; 2- графіт; 3- слюда; 4 – ненаповнена композиція.

вплив на гідрофільність епоксидних сполук [11].

Процеси водопоглинання (сорбції води) та кислот епоксидними композиціями впливають на експлуатаційні властивості, довговічність покриттів, адгезивів, виробів, що їх містять. Крім ефекту пластифікації сорбція води приводить до зниження фізико-механічних властивостей, збільшення деформації і виникнення мікродфектів. Встановлено, що процес об'ємного водонасичення епоксидних плівок носить стадійний характер і визначається часткою вільного об'єму і його розподілом за шириною зразка. Змінюючи умови отвердіння можна отримати епоксидні композиції з оптимальним режимом вільного об'єму, що забезпечує високу водостійкість [12]. Водночас збільшення вмісту наповнювача понад 20 - 25 % спричиняє деяку «розпушувальну» дію, і сорбція води зростає.

Хімічна стійкість до дії кислот і лугів епоксидних композитів залежить від типу отверджувача, ступеня отвердіння, а також і природи наповнювача [13]. Нами було досліджено відношення наповнених

епоксидних композитів до дії мінеральних і органічних кислот. При цьому встановлено, що найбільше кислотопоглинання відбувалось протягом 24 годин витримки зразків у розчинах кислот. На рис. 2 і 3 приведені кінетичні криві хемостійкості (9 % розчину ацетатної та 35 % хлоридної кислоти) зразків, що містять 30 та 5 % наповнювача (слюда, графіт, алюміній оксид (рис 2, 3)).

Отримані залежності свідчать, що протягом досліджуваного періоду (біля 30 діб) відбувається поступове підвищення вмісту кислоти в плівці з поступовим виходом кривої $H = f(\%)$ в область насичення. Швидкість поглинання більш помітна при використанні хлоридної кислоти, що можна пояснити більшою її хімічною активністю. З іншого боку слід зазначити, що в отверджених системах етерні зв'язки досить стійкі до дії органічних і мінеральних кислот і лугів [1, 2]. Зв'язки між атомами Карбону і Нітрогену амініної групи досить стійкі до дії органічних кислот. Естерні зв'язки стійкі до дії органічних кислот і менш стійкі до дії неорганічних кислот і лугів. Такі зв'язки швидше гідролізують порівняно з зв'язками C-N в смолах, які отверджені амінами [8].

Аналогічно до кривих водопоглинання, можна

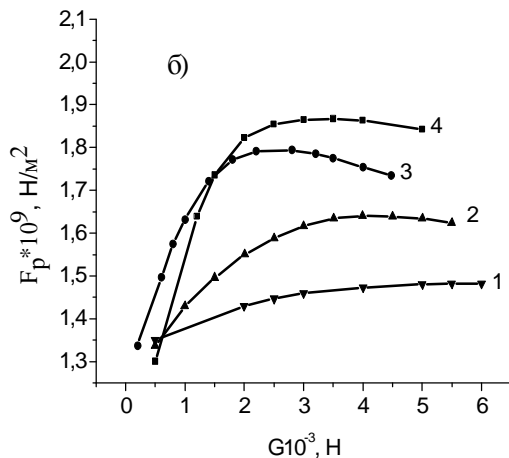
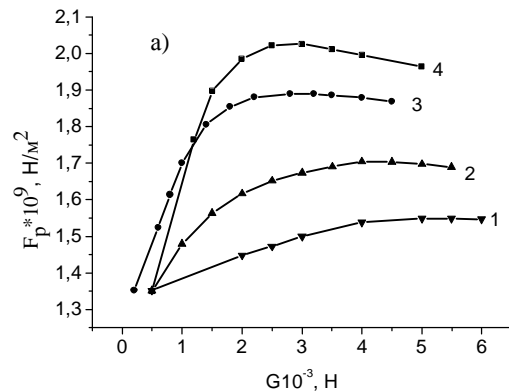


Рис. 4. Залежність мікротвердості від навантаження для епоксидних плівок при вмісті наповнювача а – 15 %, б – 25 % (мас). 1 - ненаповнений композит; 2 - графіт; 3 - слюда; 4 - Al₂O₃.

зробити висновок, що введення наповнювача в загальному знижує швидкість проникнення кислоти, тобто наповнена епоксидна композиція більш стійка. При цьому найменш стійка до дії кислот є плівка, наповнена слюдою.

При дослідженні фізико-механічних властивостей утворених полімерних плівок було встановлено, що введення мінерального наповнювача суттєво впливає на їх мікротвердість і характер цього впливу значною мірою залежить як від типу наповнювача, так і від його вмісту. Встановлено, що при введенні наповнювачів до епоксидних композитів відбуваються зміни граничного значення кінчної точки текучості (F_p) або мікротвердості (типіві залежності наведено на рис. 4 і 5).

Введення наповнювача приводить до збільшення мікротвердості утворених композитів при малих вмістах наповнювача. При цьому найбільший вплив на зміну мікротвердості спричиняє алюміній оксид (рис. 5, б).

Характер впливу компонентів значною мірою визначається хімічною будовою епоксидної матриці і

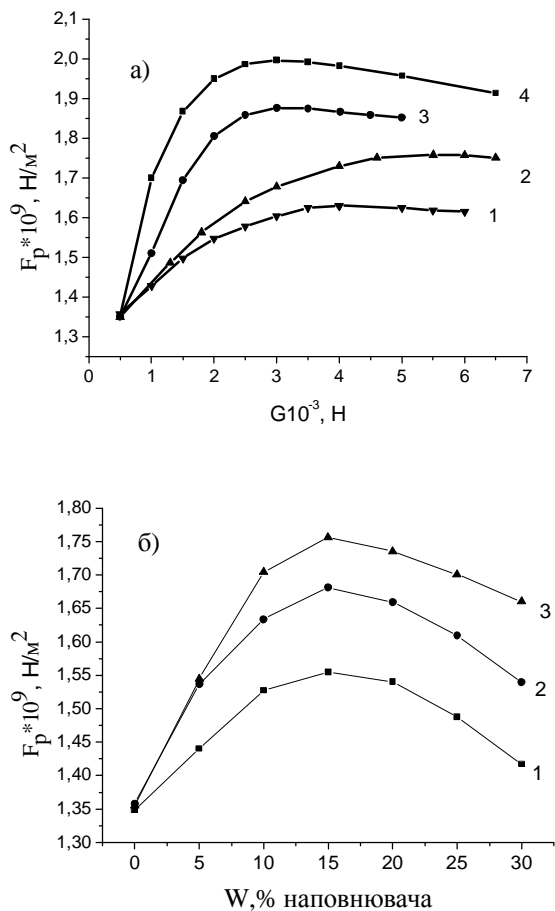


Рис. 5. (а). Залежність мікротвердості від навантаження для композитів УП-655 - Al₂O₃ при різному вмісті алюміній оксиду Al₂O₃ (%): 1 - 0; 2 - 2; 3 - 5; 4 - 20; (б) Залежність граничної мікротвердості епоксидної композиції від вмісту полімерного наповнювача 1 - графіт; 2 - слюда; 3 - алюміній оксид.

мінеральних наповнювачів. При великому вмісті наповнювача (більше за 20 %) в епоксидній матриці відбувається зменшення граничного значення кінчної точки текучості (F_p) або мікротвердості (рис. 4, 5) а при 25 – 30 % вмісті наповнювача мікротвердість падає внаслідок порушення цілісності самого зразка. Це можна пояснити тим, що рівень в'язкості наповненого зв'язуючого тим нижчий, чим більше дисперговано в ньому частинок наповнювача і при помірному ступені наповнення, в'язкість композиту підвищується, а при високому наповненні зменшується міцність контактів між частинками. В той же час підвищення вмісту наповнювача до 30 % приводить в усіх випадках до зміщення максимуму кривих області більшого навантаження. Отримані дані підтверджують припущення про наявність певної взаємодії наповнювач-епоксидна смола, що виявляється у зростанні мікротвердості при малих вмістах наповнювача

Як показали наші дослідження, введення наповнювача в загальному приводить до збільшення мікротвердості утворених композитів при малих вмістах наповнювача. При цьому найбільший вплив на зміну мікротвердості спричиняє алюміній оксид.

Основним типом адсорбційних центрів на поверхні алюміній оксиду і слюди є гідроксильні групи. Їх кількість буде залежати від умов термічної обробки. Гідроксильні групи можуть існувати на поверхні адсорбента у вигляді асоційованих і ізованих ОН-груп [3]. Хімічна взаємодія епоксидної смоли з наповнювачем може протікати згідно механізму взаємодії поверхневих ОН-груп з епоксидними. При адсорбції на слюді і Al₂O₃ вирішальну роль відіграє сильна специфічна взаємодія поверхневих ОН груп і епоксидних груп молекул олігомерів з утворенням водневих зв'язків.

Необхідно передбачити, що істотний внесок в адсорбційну взаємодію у випадку Al₂O₃ вносять іони Al³⁺. Наявність їх на поверхні приводить до прояву сильного орієнтаційного ефекту, а також до можливості зв'язування молекул олігомеру з поверхнею за рахунок утворення координаційного Al...O зв'язку [14-15]. При підвищенні температури адсорбційні ефекти менш виражені і їхній вплив на мікротвердість буде менш помітним. Цей факт підтверджує думку про наявність взаємодії компонентів отвердженої системи з поверхнею високодисперсних наповнювачів (слюда, Al₂O₃) [13]. В той же час відомо, що епоксидні групи можуть хімічно взаємодіяти з металами або їх оксидами. Зв'язування епоксидних груп приводить до зменшення швидкості реакції при великому вмісті Al₂O₃ (до 20 %), що може привести до зростання мікротвердості. При вмісті наповнювача більше за 20 %, він виступає як хемосорбент, вибірково сорбент, речовина, що викликає деструкцію смоли. Цим можна пояснити зменшення мікротвердості у всіх випадках, та порушення цілісності самого зразка при 25-30 % вмісті наповнювача.

Незначне збільшення мікротвердості зразків у випадку наповнення графітом обумовлене, напевно, малою концентрацією гідроксильних груп, що

адсорбуються поверхнею графіту, переважанням груп -COOH, які малоактивні при каталізі реакцій епоксидна смола– отверджувач – наповнювач.

Висновки

Отже, введення наповнювачів суттєво впливає на весь комплекс властивостей епоксидних плівок. З досліджених мінеральних наповнювачів найбільший вплив на водопоглинання та хімічну стійкість до дії кислот спричиняє слюда, що пов'язано, ймовірно, з високою концентрацією поверхневих гідроксильних груп, що діють як “пастки” для молекул води. При зростанні вмісту слюди водопоглинання і здатність до поглинання кислот зменшується, можливо за рахунок нейтралізації її поверхневих гідроксильних груп.

Введення мінерального наповнювача суттєво впливає і на мікротвердість композитів. При цьому характер впливу значною мірою залежить як від типу наповнювача, так і від його вмісту. При малих вмістах наповнювачів мікротвердість зростає. Найбільш суттєво це помітно при використанні як наповнювача алюміній оксиду.

Мартинюк Г. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри методики викладання фізики та хімії;
Закодонський В. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної і колоїдної хімії;
Скорейко Н. - здобувач кафедри фізики;
Аксіментьєва О. - доктор хімічних наук, головний науковий співробітник кафедри фізичної і колоїдної хімії.

- [1] Х. Ли, К. Невілл, Довідкове керівництво по епоксидних смол. Пер.з англ./Под ред. Н.В. Александрова (Енергія, Москва, 1973).
- [2] Ю.С. Липатов / Под общ. ред. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем (Наукова думка, Киев, 1986).
- [3] Т.Е. Липатова, Л.С. Шейнина, Минеральные наполнители и их роль в процессе формирования полимеров. В кн.: Катализ и механизм реакции образования полимеров (Наукова думка, Киев, 1980).
- [4] Ю.С. Зайцев, Ю.С. Кочергин, М.К. Пактер, Р.В. Кучер, Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции (Наукова думка, Киев, 1990).
- [5] Энциклопедия полимеров: В 3 т.- М.: Сов. Энцикл. 1-3, (1972-1977).
- [6] І.Г. Тхір, Т.В. Гуменецький, Фізико-хімія полімерів: Навч.посібник (Вид.НУ ”Львівська політехніка”, Львів, 2005).
- [7] А. Воробйов, Компоненти та технології (8), 25(2003).
- [8] А.В. Букетов, Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. (Збруч.Тернопіль, 2005).
- [9] В.П. Закодонський, Журн. прикл. химии (68), 9 (1995).
- [10] A. Budnicki, The influence of water on some properties of epoxy composites. – Crosslinked E poxides. Prag. Meet. Macromol. 9 th Discuss. Conf (Prag.1986), p.20.
- [11] Ю.С. Кочергин, Т.А. Кулик, А.Ф. Предко, Пласт. массы (11), 29 (1985).
- [12] В.А. Липская, А.М Устинова, О.В. Гончарова и др. Пласт. Массы (8), 9 (1986).
- [13] Ю.А. Анисимов, Ю.Н. Анисимов, Пластические массы (2), 47 (2007).
- [14] Г.И. Артемова, В.В. Матюхин, В.А. Талынов, Влияние границы раздела полимер-наполнитель на процесс отверждения слюдосодержащих эпоксидных компаундов.- В кн.”Работоспособность полимерных материалов для низковольтной изоляции. Материалы семинара”.Москва, 46 (1985).
- [15] В.П. Закодонский, Р.В. Складанюк, Высокомолекул. соед. 43(7), 1173 (2001).

G. Martinyuk¹, V. Zakordonskyi², N. Skoreiko¹, O. Aksimentyeva²

Effect of Filler Nature on Chemical Resistance and Microhardness of Epoxy Composite Films

¹*Rivne State Humanitarian University, Ostafova Str., 31, 33000 Rivne, Ukraine*

²*Ivan Franko National University of Lviv, 6 Kyryla&Mefodiya Str.,79005 Lviv, Ukraine*

We investigated the processes of water absorption, chemical stability and microhardness of films of epoxy composites that contained as the polymer matrix the epoxy resin UP-655 and mineral fillers: graphite, mica, aluminum oxide at their content (0 - 30 % mass). It found that introduction of mineral fillers significantly affects on all complex of operating characteristics of the films. Increase of filler content, especially mica, to 20 %, resulting in slower process and reducing the quantity of absorbed moisture by films. In the study of physical and mechanical properties of filled epoxy composites was established that the introduction of mineral filler significantly affects their microhardness, and the nature of the exposure is determined by the type and filler content.

Key words: water absorption, chemical stability microhardness, epoxy composites, physical – chemical properties.

Г. Васильєва¹, В. Яковлев², Ю. Килівник², М. Циба²

Радіаційно-індуковані зміни поруватої структури іонообмінних сорбентів на основі фосфату титану та силікату цирконію

¹Ужгородський національний університет, м. Ужгород, вул. Капітульна 9А, h.v.vasylyeva@hotmail.com

²Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, м. Київ, вул. Генерала Наумова, 13, ispe@ispe.kiev.ua

У даній роботі описано зміни загальної питомої площі поверхні та об'єму мікро- і мезопор синтетичних неорганічних сорбентів – фосфату титану та силікату цирконію при опроміненні жорсткими γ -квантами. Оцінено енергію вторинних електронів, генерованих у речовині при опроміненні, ймовірність проходження фотоядерних процесів та можливі механізми радіаційних змін, які відбуваються на поверхні сорбентів. Висловлено припущення про доцільність застосування різних методів розрахунку поверхні та об'єму мікро- і мезопор для оцінювання параметрів поверхні сорбентів.

Ключові слова: площа поверхні, фосфат титану, цирконій силікат, мікропори, мезопори, ізотерма адсорбції

Стаття постуила до редакції 23.03.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Вивчення стійкості різних матеріалів до дії радіації є дуже важливим, як і дослідження радіаційно-індукованих змін властивостей речовин. Найбільш вивченим є радіаційний вплив на метали та тверді тіла кристалічної будови з властивостями напівпровідників [1-5]. Значно менше наукової літератури присвячено дії іонізуючого випромінювання на аморфні тверді тіла [1].

У даній роботі описано зміни загальної питомої площі поверхні та об'єму мікро- і мезопор синтетичних неорганічних сорбентів – фосфату титану та силікату цирконію при опроміненні жорсткими γ -квантами. Оцінено енергію вторинних електронів, генерованих у речовині при опроміненні, ймовірність проходження фотоядерних процесів та можливі механізми радіаційних змін, які відбуваються на поверхні сорбентів. Висловлено припущення про доцільність застосування різних методів розрахунку поверхні та об'єму мікро- і мезопор для оцінювання параметрів поверхні сорбентів.

Актуальність досліджень фосфату титану та силікату цирконію аморфної модифікації зумовлена тим, що ці сорбційні матеріали загалом володіють більшими обмінними ємностями і питомою площею поверхні, ніж їх кристалічні аналоги, і досить широко застосовуються на практиці [6-13]. При цьому, є літературні дані про те, що фосфат титану ефективно

поглинає радіонукліди із опромінених водних розчинів разом із продуктами радіолізу води – молекулами пероксиду водню, не змінюючи своєї сорбційної ефективності відносно уламкових радіонуклідів [6]. І тому стійкість сорбентів на основі фосфату титану та силікату цирконію до дії зовнішнього опромінення γ -квантами має незаперечний науково-практичний інтерес.

У літературі [4] серед можливих хімічних змін зумовлених випромінюванням у твердих тілах аморфної будови вказано такі: втрата структурної води, ОН груп, а також кисню. При втраті структурної води, чи ОН груп під час дослідження термічної стійкості фосфату титану авторами [8-11] було встановлено, що відбувається конденсація фосфатних груп, що призводить до зменшення іонообмінної ємності сорбенту. Втрата води, конденсація поверхневих груп і, як наслідок, утруднена кінетика іонів вглиб порожнин відбуваються із багатьма аморфними та мікрокристалічними твердими тілами при нагріванні [9-14]. Вочевидь, подібні процеси можуть проходити і при опроміненні, оскільки нами ще раніше було встановлено зниження сорбційної здатності фосфату титану після опромінення відносно іонів барію та стронцію та пониження сорбційної здатності силікату цирконію відносно іонів барію [12]. При опроміненні може також відбуватися часткова кристалізація аморфної структури, розрив довгих полімерних ланцюгів і «зшивка» шарів сорбенту утвореними

вільними радикалами. Всі перелічені імовірні процеси можуть блокувати доступ до частки мікро- і мезопор, і як наслідок, спричинити зменшення величини питомої поверхні сорбентів.

За класифікацією IUPAC мезопори мають розміри від 2 до 50 нм, мікропори мають розміри менші, ніж 2 нм, макропори – відповідно більше, ніж 50 нм [15]. Фосфат титану є мезопоруватим сорбційним матеріалом з амфотерними властивостями. Силікат цирконію можна віднести до мікропоруватих сорбентів. Один із загальновідомих і широкоживаних методів розрахунку питомої площі поверхні базується на рівнянні **BET** (Brunauer–Emmet–Teller), що враховує полімолекулярну адсорбцію і дає змогу оцінити загальну площу поверхні твердого тіла, не розділяючи за розмірами порожнин.

Інший метод розрахунку питомої площі поверхні – **DFT** (Density Functional Theory) – базується на теорії, згідно з якою адсорбовані в порах молекули прагнуть згрупуватися у відповідності із поверхневими силами і силами взаємодії з іншими молекулами. Тобто молекули, що адсорбовані всередині маленьких пор, не можуть упакуватися так ефективно, як у великих порах. Для практичного використання цього припущення вважається, що експериментальна ізотерма є сумою індивідуальних «однопорових» ізотерм помноженою на відносний розподіл пор за розміром.

Досить часто для розрахунків використовують метод **VJH** (Barret–Joyner–Halenda), який був розроблений для мезопоруватих сорбентів і застосовується для визначення площі поверхні і об'єму мезопор. У методі використовуються дані експериментально отриманої ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту із застосуванням для інтерпретації отриманих результатів моделі Кельвіна. В основу моделі покладено припущення про переважно циліндричний розмір пор, при цьому радіус пори приймається рівним сумі радіусу Кельвіна і товщини плівки речовини, сорбованої в цій порі, а процес сорбції (заповнення мезопор) уявляється близьким до процесу капілярної конденсації.

Досить поширеним у використанні є «класичний» так званий **t-метод**, який запропонували Lippens і de Voer. Він застосовується для розрахунку площі і об'єму мікропор у пористому тілі. Нерідко даний метод застосовують для оцінки базової непористої поверхні. Основна ідея методу – питома площа поверхні мікропор розглядається як різниця між повною питомою площею поверхні пористого твердого тіла (розрахованою за рівнянням **BET**) та даними про площу поверхні мезопор, яка отримана методом ртутної порометрії.

Ще один метод розрахунку площі поверхні і об'єму мікропор – **DR** базується на рівнянні Дубініна-Радушкевича. Автори цього методу основується на теорії адсорбції Поляні припускають щілиноподібну форму мікропор, але для матеріалів із дуже активною поверхнею або нерівномірним розподілом пор за розмірами рівняння Дубініна-Радушкевича дає неточності. Тим не менш рівняння

DR досить часто використовується для характеристики мікропоруватих сорбентів, що мають щілиноподібну форму мікропор, зокрема різновидів активного вугілля. Його модифікація – рівняння Дубініна-Астахова (**DA**) застосовують для оцінки ефективного радіуса мікропор різноманітних адсорбентів

I. Методика експерименту

Зразки гранульованих сорбентів масою 1 г опромінювали гальмівними γ -квантами на бетатроні протягом певного часу, вказаного в таблицях з максимальною енергією γ -квантів – 24 МеВ. Експозиційна доза на відстані 1 м від гальмівної мішені бетатрона становила в середньому 60 Р/хв. Вміст γ -квантів певної енергії був порахований з використанням рівняння Шиффа. Результати наведено в табл.1.

Значна енергія γ -квантів може зумовлювати протікання фотоядерних реакцій у досліджуваних матеріалах. Як основа матриць сорбентів виступають атоми Ті у фосфаті титану та Zr у силікаті цирконію. Ймовірність фотоядерної реакції на ядрах цих атомів збільшується від порогової енергії до якоїсь максимальної енергії, яка пропорційна їх атомній масі і зв'язана з нею співвідношенням [16]:

$$E_r \approx 78 A_r^{-1/3}, \quad (1)$$

де: A_r – атомна маса елемента.

За цією формулою енергія максимуму ймовірності фотоядерної реакції для цирконію буде дорівнювати 17,4 МеВ, а для титану – 21,8 МеВ. Це означає, що при даних умовах опромінення фотоядерні реакції (фотонуклонні реакції і гігантський дипольний резонанс) з більшою ймовірністю будуть відбуватися у силікаті цирконію, ніж у фосфаті титану. Інше джерело радіаційно-індукованих змін при опроміненні γ -квантами – вторинні електрони, які утворюються за рахунок фотоефекту, ефекту Комптона і утворенню електронно-позитронних пар з енергією від 0 до E_{max} , яка визначається формулами (2) і (3).

Таблиця 1
Характеристика гальмівного випромінювання бетатрона УжНУ

E_e , МеВ	Вміст γ -квантів певної енергії у відносних одиницях Шиффа	Вміст γ -квантів певної енергії, %
5	101305,9	28,3
7	66522,3	18,6
9	47838,5	13,4
11	36413,2	10,2
13	28819,4	8,04
15	23417,4	6,54
17	19272,5	5,38
19	15723,02	4,39
21	12088,7	3,37
23	6891,5	1,92
25	0	0

$$E = \frac{E_g}{1 + \frac{1}{2a}}, \quad (2)$$

де: $a = \frac{E_g}{m_0c^2}$, E_g – енергія γ -кванта,

m_0c^2 – енергія спокою електрона, E – енергія вторинного електрона.

$$E_+ + E_- = E_\gamma - 1,022, \quad (3)$$

де: E_γ – енергія γ -кванта, E_+ – енергія позитрона, E_- – енергія електрона. [16]. Максимальна енергія вторинних електронів становить близько 20 MeV. Але внаслідок малої маси електрона, зміщень атомів у міжвузловий простір і утворення вакансій чи радіаційних дефектів у їх класичному розумінні не відбувається. І тому єдиним механізмом радіаційного впливу γ -квантів і генерованих ними вторинних електронів буде іонізація поверхні фосфату титану і силікату цирконію, а також пов'язані з цим хімічні зміни.

Треба ще відмітити, що струм у бетатроні вимірюється в наноамперах і дає не такі щільні потоки γ -квантів, щоб спостерігався радіаційний відпал або/та радіаційне нагрівання зразків. Термічний відпал також не проводили, оскільки при нагріванні фосфат титану, як і багато інших кристалічних і аморфних неорганічних речовин

втрачає координаційну і конституційну воду [14]. У такому випадку зміни характеристик поверхні були б зумовлені вже не тільки впливом іонізуючого випромінювання.

Характеристики поруватої структури зразків сорбентів до та після опромінення вимірювали в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України за допомогою низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту. Вимірювання проводили на апараті NOVA 2200 (Quantachrome, США) при температурі 77 К. За отриманими експериментальними даними загальну площу поверхні розраховували методами *BET* та *DFT*, аналіз мезопор проводили методом *VJH* за десорбційною гілкою ізотерм; аналіз мікропор здійснювали з використанням *t*-методу (зовнішня поверхня та поверхня мікропор), а також за рівнянням *DR*.

II. Результати та їх обговорення

Типові ізотерми низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту, а також розподіл об'єму пор по еквівалентних радіусах, розрахованих за методами *VJH* та *DFT*, наведені на рис. 1-3.

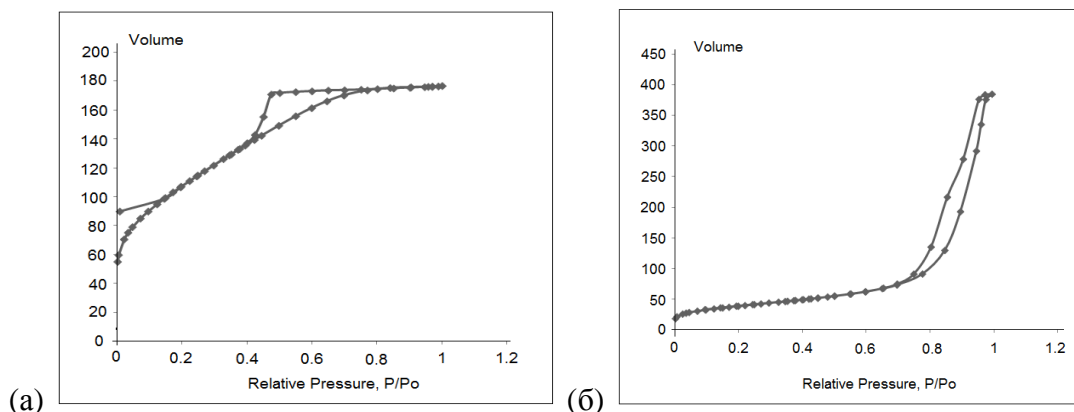


Рис. 1. Ізотерма низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту (а) цирконій силікату, (б) фосфату титану.

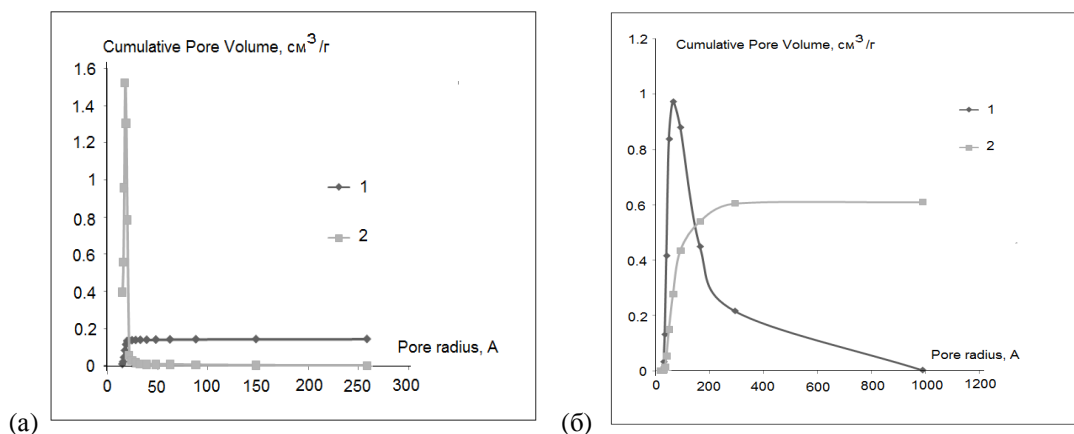


Рис. 2. Розподіл пор за еквівалентними радіусами, порашований методом *VJH* (а) для цирконій силікату, (б) для фосфату титану.

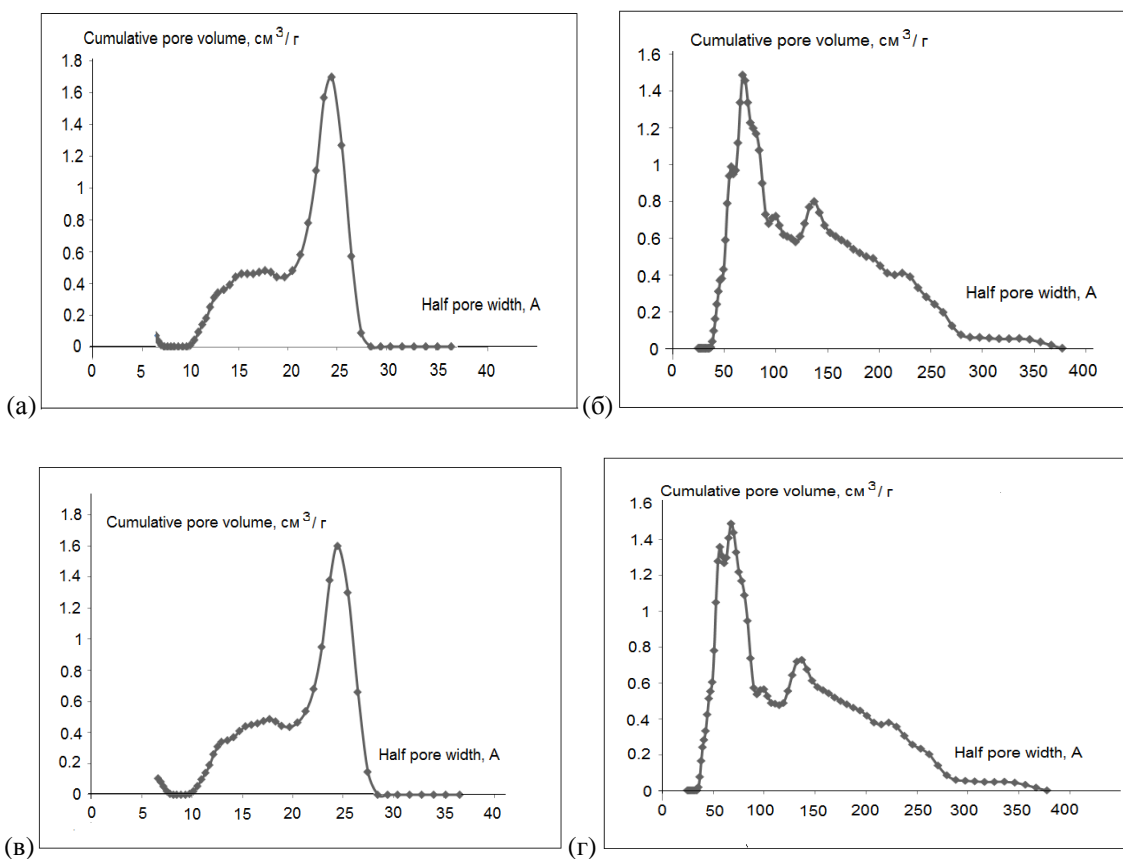


Рис. 3. Розподіл пор за еквівалентними радіусами, порахований методом *DFT* (а) для цирконій силікату опроміненого 10 хв, (в) для цирконій силікату опроміненого 40хв (б) для фосфату титану, опроміненого 10хв, (г) для фосфату титану, опроміненого 40хв.

Дані щодо поруватої структури (поверхня, об'єм та розмір пор) сорбентів до та після їх опромінення наведені в таблицях 2-5.

Аналіз значень площі поверхні та об'єму пор силікату цирконію показують, по-перше, що при опроміненні γ -квантами загальна площа поверхні дещо зростає (площа поверхні мезопор та базова непориста поверхня), при цьому площа поверхні мікропор зменшується. Об'єм пор коливається у межах певних значень близьких до початкових. Площа поверхні мікропор, порахована методом *DR*, представляється суттєво завищеною: значення питомої поверхні є більшими, ніж загальна площа поверхні силікату цирконію. По-друге, значення загального радіусу пор та радіусу мікропор, порахованих за рівнянням *DA*, практично не змінюються при опроміненні. Це, на нашу думку,

означає, що опромінення силікату цирконію не призводить до суттєвої перебудови каркасу адсорбенту, тобто він є стійким до жорсткого іонізуючого опромінення.

Подібні результати отримані для фосфату титану. Дані представлені в таблицях 4, 5.

Представлені в таблицях 4, 5 значення по розрахунку базової непористої поверхні *t*-методом (зовнішня поверхня) включають в себе площу базової поверхні разом із площею найбільших мезопор, оскільки спостерігається певна кореляція між цими даними та чисельними даними за методом *BET*. Математична сума величин площі поверхні мезопор, що порахована методом *BZH*, та площі поверхні мікропор, порахованої за допомогою *t*-методу, майже дорівнює зовнішній поверхні і дуже близька до величини порахованої класичним методом *BET*.

Таблиця 2

Вплив опромінення на питому площу поверхні цирконій силікатного сорбенту

Метод розрахунку	Тривалість опромінення, хв.				
	неопромінений	10	40	50	80
<i>BET</i> , м ² /г	333	377	372	366	378
<i>BZH</i> , м ² /г	64	105	102	111	102
<i>t</i> -метод, м ² /г					
- зовнішня поверхня	193	267	256	267	258
- поверхня мікропор	141	110	115	90	-
<i>DFT</i> , м ² /г	350	373	367	358	365
<i>DR</i> , м ² /г	373	419	448	407	-

Таблиця 3

Вплив опромінення на об'єм пор та радіус пор цирконій силікатного сорбенту

Метод розрахунку	Тривалість опромінення, хв.			
	Неопромінений	10	40	50
BET , см ³ /г	0.273	0.268	0.273	0.267
<i>t</i> -метод (мікропори), см ³ /г	0.059	0.063	0.051	0.061
VJH , см ³ /г	0.118	0.113	0.124	0.115
DFT , см ³ /г	0.261	0.255	0.260	0.256
DR , см ³ /г	0.150	0.160	0.145	0.164
Середній радіус пор, А	14.5	14.4	14.9	14.2
Ефективний радіус мікропор (за рівнянням DA), А	8.0	8.4	8.0	8.6

Таблиця 4

Вплив опромінення на питому площу поверхні фосфату титану.

Метод розрахунку	Тривалість опромінення, хв.		
	10	40	80
BET , м ² /г	137	149	152
VJH , м ² /г	118	131	132
<i>t</i> -метод, м ² /г			
зовнішня поверхня	124	135	144
поверхня мікропор	13	14	8,1
DFT , м ² /г	134	146	155
DR , м ² /г	154	171	175

Таблиця 5

Вплив опромінення на об'єм та радіус пор фосфату титану

Метод розрахунку	Тривалість опромінення, хв.		
	10	40	80
BET , см ³ /г	0,596	0,603	0,623
VJH , см ³ /г	0,584	0,590	0,609
<i>t</i> -метод (мікропори), см ³ /г	0,006	0,006	0,004
DFT , см ³ /г	0,584	0,593	0,611
DR , см ³ /г	0,055	0,061	0,062
Середній радіус пор, А	10,08	10,2	10,1
Ефективний радіус мікропор (за рівнянням DA), А	8,2	8,2	8,1

Оскільки остання, в свою чергу, корелює із цією ж величиною, отриманою із застосуванням методу **DFT**, ми вважаємо, що ці результати є більш об'єктивними, ніж результати, отримані із застосуванням рівняння **DR**. На нашу думку, застосування рівняння **DR** для розрахунку питомого об'єму та питомої площі поверхні мікропор фосфату титану дає на порядок завищені результати, що пов'язано із дуже неоднорідною поверхнею досліджуваних матеріалів.

Результати табл. 4, 5 показують, що при збільшенні тривалості опромінення зростає загальна площа поверхні фосфату титану, площа поверхні мезопор та базова непориста поверхня. Площа поверхні мікропор спочатку теж зростає, але при більших дозах опромінення прогресуючи зменшується. Дані про об'єми пор подібні до силікату цирконію: загальний об'єм мікропор зменшується на фоні зростання загального об'єму мезопор. На нашу думку, це зумовлено тим, що частина мікропор переходить у мезопори.

Ці зміни у поруватій структурі можуть вносити свій вклад у здатність сорбентів поглинати певні іони із водних розчинів. Але, на нашу думку, значну роль відіграє також зміна хімічних властивостей поверхні сорбентів, оскільки пояснити підвищення сорбції іонів стронцію опроміненним силікатом цирконію просто зміною величини площі поверхні сорбенту не є переконливим, оскільки при «коливанні» значень площі поверхні і об'єму пор силікату цирконію спостерігається стабільне збільшення адсорбції іонів стронцію [17].

Розмір пор не є інформативним при оцінці радіаційного впливу на фосфат титану, оскільки середньостатистичний радіус практично не зазнає змін при можливих змінах у структурі сорбенту. Вочевидь, для фіксації змін у структурі та поверхневій будові матеріалу слід залучити більш чутливі методи дослідження, такі як рентгеноструктурний аналіз та рентген-фотоелектронну спектроскопію.

Автори висловлюють щиру глибоку вдячність Академікові НАН України, директору Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйко, Миколі Тимофійовичу Картелю за наукову підтримку при написанні статті та ст.н.с. Куцу Володимирі Сергійовичу за цінні поради.

Васильєва Г.В. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної фізики відділення фізики ядра, елементарних частинок;
Яковлев В.І. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Килівник Ю.М. - науковий співробітник;
Циба М.М. - науковий співробітник.

- [1] В.В. Углов, Радиационные эффекты в твердых телах (БГУ, Минск, 2011).
- [2] А.П. Долголенко, Ядерна фізика і енергетика 15(2), 148 (2014).
- [3] А.П. Долголенко, Ядерна фізика і енергетика 14 (2), 163 (2013).
- [4] И.М. Неклюдов, Б.В. Борц, Е.П. Березняк, Л.А. Саэнко, Ядерна фізика і енергетика 13(3), 276 (2012).
- [5] А.Б. Демчишин, П.О. Селищев, Ядерна фізика і енергетика 12 (1), 78 (2011).
- [6] Г.В. Васильєва, Фізико-хімічні процеси вилучення продуктів ініційованого поділу ^{235}U із водних розчинів неорганічними сорбентами (автореферат дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 01 04 18 «фізика і хімія поверхні» Івано-Франківськ, 2010).
- [7] В.Н. Беляков, В.В. Стрелко, УХЖ 50(1), 43 (1984).
- [8] Ю.Д. Долматов и др. Радиохимия 14(4), 526 (1972).
- [9] А.И. Боргун, Т.А. Будовицкая, УХЖ 57(3), 42 (1991).
- [10] А.И. Боргун, А.И. Рандаревич, Г.А. Малиновский, ЖНХ 34(12), 3108 (1989).
- [11] А.Б. Ярославцев, Успехи химии, 66(7), 641 (1997).
- [12] В.А. Пилипченко, Г.В. Васильєва, В.І. Яковлев та ін., ФХТТ 15(4), 330 (2014).
- [13] Г.О. Зайцева, Іоніти на основі фосфатів титану, синтезовані з титанілсульфату золь-гель методом (автореферат дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02 00 04 «фізична хімія», Київ, 2008).
- [14] І.Ф. Миронюк, В.І.Мандзюк, Т.В. Гергель, ФХТТ 6(1), 34 (2005).
- [15] А. Адамсон, Физическая химия поверхностей (Мир, Москва, 1979).
- [16] А.И. Абрамов, Основы ядерной физики (Енергоатомиздат, Москва, 1983).
- [17] Н. Vasylyeva, XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructure (Vyshcha shkola, Iv-Frankivs'k, 2015), p.152.

Н. Vasylyeva ¹, V.Yakovlev ², Yu.Kylyvnyk ², М. Tsyba ²

Radiant Changes of Porous Structure of Ion-Exchange Sorbents Based on Titanium Phosphate and Zirconium Silicate

¹Uzhgorod National University, Kapitul'na st. 9A, Uzhgorod, Ukraine h.v.vasylyeva@hotmail.com

²Institute of Sorption and Endoecology problems NAS of Ukraine, Gen. Naumova st. 13, Kyiv, Ukraine, ispe@ispe.kiev.ua

The effect of bremsstrahlung gamma rays on the surface parameters of microporous amorphous zirconium silicate and on its ability for sorption is studied. The samples were irradiated using a betatron (electron accelerator) with the maximal energy of the γ -quanta of 10 MeV and 24 MeV. The surface characteristics of the sorbents were studied by low-temperature adsorption/desorption of nitrogen. The experimental data were processed by BET, DR, and BJH methods. The results show that under exposure to Bremsstrahlung gamma rays the micropores of the sorbent under investigation are partly transformed in mesopores.

Keywords: sufase, Titanium phosphate, Zirconium silicate, microporous, mesoporous, isotherm of adsorption.

Т.Р. Татарчук, І.П. Яремій, Н.Д. Палійчук

Кристалоквазіхімічна модель формування шпінельного CoFe_2O_4 , отриманого методом хімічного співосадження

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна
Tel. (0342) 59-61-62; e-mail: tatar_ch@inbox.ru

В роботі синтезовано шпінельний ферит кобальту(II) методом хімічного співосадження. На основі даних X-променевого та термогравіметричного аналізів показано, що шпінель формується за температури 80°C. Запропоновано механізм утворення шпінелі через стадію формування шпінельного гідроксоферитного комплексу, в якому надалі відбувається електронне розвпорядкування за схемою $\text{Fe}_B^{3+} + \text{Co}_B^{2+} \rightarrow \text{Fe}_B^{2+} + \text{Co}_B^{3+}$. Вперше наведено кристалоквазіхімічне моделювання поверхневих взаємодій між гідроксидом кобальту(II) та ферум(III) гідроксидом, яке дозволяє простежити формування шпінельної структури за участю антиструктур матриці та приведених до відповідного стехіометричного вигляду гідроксидів. Наведено реакції утворення чотирьох типів кристалоквазіхімічних домішкових кластерів на поверхні гідроксидних матриць та їх взаємодію між собою з утворенням шпінельного CoFe_2O_4 .

Ключові слова: кобальт(II) ферит, шпінель, дефект, вакансія, кристалоквазіхімія.

Стаття постуила до редакції 11.04.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Шпінельний ферит кобальту (CoFe_2O_4) є відомим магнітним матеріалом з високою температурою Кюрі (793 K), великою магніто-кристалічною анізотропією, високою намагніченістю, чудовою хімічною стійкістю і механічною твердістю. Будучи перспективним магнітним і електричним резистивним матеріалом, CoFe_2O_4 знайшов широке застосування у запам'ятовуючих пристроях, магнітоелектричних перетворювачах, датчиках газу тощо [1-8]. Проте на сьогодні не описано механізм його утворення, зокрема з позицій взаємодії дефектних фаз. Разом з тим, застосування теоретичного підходу до вивчення дефектного стану, нестехіометрії, механізмів реакцій за участю дефектних фаз у різноманітних системах тіл (тверде тіло – тверде тіло, тверде тіло – рідина, тверде тіло – газ) дозволяє детальніше пояснити їх реакційну здатність, каталітичні властивості, дослідити фізичні властивості кристалів, особливо магнітні, електричні та оптичні.

I. Об'єкти та методи досліджень

Синтез фериту кобальту проведено методом хімічного співосадження. Вихідними речовинами для синтезу були $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, які бралися у молярному співвідношенні 1:2, тобто у

співвідношенні, в якому іони Co^{2+} та Fe^{3+} входять у структуру CoFe_2O_4 . Осадження проводили шляхом поступового додавання до суміші розчинів солей 4M розчину NaOH до $\text{pH}=10-11$ за температури 80°C при постійному перемішуванні на протязі 1 год. Осад промивали дистильованою водою за температури 20°C до $\text{pH}=7$ для видалення іонів NO_3^- та Na^+ . Промитий осад висушували 72 год. за температури 80°C до постійної маси. Отриманий порошок спікали за температури 800°C на протязі 2 год. із наступним повільним охолодженням до кімнатної температури.

X-променевий аналіз синтезованого фериту кобальту проведено на дифрактометрі ДРОН-3 (Cu_{Ka} -випромінювання, $\lambda = 0,1542$ нм, 30 кВ, 15 мА) в діапазоні кутів $15^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ з кроком сканування $0,05^\circ$. Дифрактограми аналізували методом Рітвельда за допомогою програмного забезпечення FullProf. Величину ОКР розраховували за формулою Шеррера:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

де k – константа, яка визначається зовнішньою формою частинок ($k = 0,89$), β – інтегральна ширина дифракційного піку на половині висоти, λ – довжина хвилі Cu_{Ka} -випромінювання ($\lambda = 0,1542$ нм), θ – дифракційний кут, D – величина ОКР, нм.

Термогравіметричний аналіз виконано на дериватографі Q1500D Paulik-Paulik-Erdey. Втрата маси зразка фіксувалася безперервно із збільшенням

температури до 1000°C зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ в атмосфері повітря. Як порівняльний матеріал використовували прожарений оксид алюмінію.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Відомо, що шпінеліди зі спільно осаджених гідроксидів утворюються при значно нижчих температурах, ніж у керамічній технології. В даній роботі співосадження гідроксидів Co^{2+} та Fe^{3+} з наступним тривалим висушуванням за температури 80°C зразу ж призвело до формування дрібнокристалічної шпінельної фази CoFe_2O_4 (просторова група $\text{Fd}3\text{m}$) (рис.1). Проте зразок ще додатково відпалювали за температури 430° та 800°C . Параметр елементарної комірки уточнено методом Рітвельда: для CoFe_2O_4 (80°C) $a=0,829\pm 0,002$ нм, для CoFe_2O_4 (430°C) $a=0,829\pm 0,002$ нм, для CoFe_2O_4 (800°C) $a=0,8349\pm 0,0003$ нм. X-променеве дослідження зразків показало, що у вибраній температурній області присутня тільки одна шпінельна фаза (рис.1).

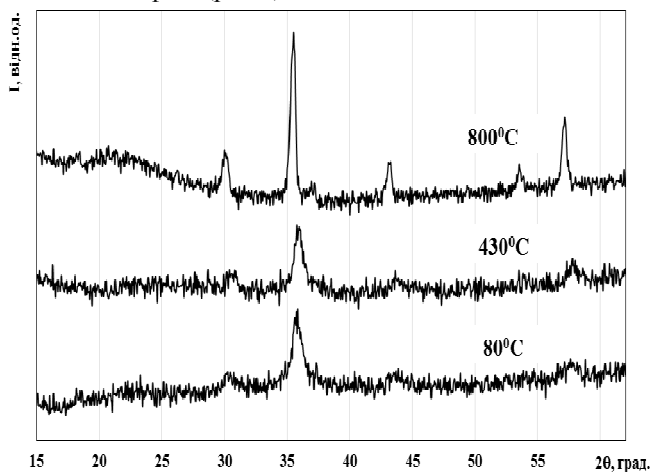


Рис. 1. X-променеві дифрактограми кобальтового фериту, отриманого хімічним співосадженням за різних температур.

Початок реакції осадження супроводжується утворенням моноядерних гідросокомплексів кобальту(II) та феруму(III), в склад яких входять іони OH^- та молекули води. При додаванні NaOH до розчину Fe^{3+} спостерігається утворення гідратного комплексу феруму $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, який є термодинамічно нестабільним і трансформується у більш стабільні кристалічні сполуки (гетит, гематит). Відомо [9], що у маточному розчині з високою концентрацією гідроксильних іонів та ще й при підвищених температурах (що відповідає умовам експерименту в даній роботі) утворюється гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ і даний процес супроводжується відщепленням води.

При осадженні гідроксидом натрію іонів Co^{2+} з розчину нітрату кобальту (II) в інтервалі значень $\text{pH}=10\text{-}12$ утворюється тільки одна малорозчинна сполука – кобальт(II) гідроксид, яка складається із

шарів заповнених октаедрів CoO_6 [10-12]. Проте при традиційному осадженні лугом при $\text{pH}>10$ не вдається уникнути окиснення Co(II) до Co(III) . У [9] показано, що у випадку спільного осадження з гідроксидом феруму(III) ступінь окиснення Co(OH)_2 залежить від співвідношення гідроксидів та природи аніонів вихідних солей цих металів.

Тому, можна припустити, що утворення твердого осаду гідроксофериту кобальту відбувається за схемою: феритний гідросокомплекс – зародок – первинна частинка – вторинна частинка (асоціат первинних частинок) – дрібнодисперсний первинний кристал. В ІЧ-спектрі зразка, синтезованого за температури 80°C , присутні деформаційні коливання, які відповідають OH -групам гідроксофериту кобальту.

Гідроксоферитна фаза, яка формується у сильнолужному середовищі, матиме октаедричну полімерну координаційну будову, яка характеризується присутністю олових зв'язків (мостикових зв'язків через OH -групи). Металгідроксидні октаедри, які не належать крайнім фрагментам, скомпенсовані і електростатично, і координаційно, тобто іони Me^{2+} та Me^{3+} перебувають в оточенні шести лігандів – іонів O^{2-} чи OH -груп. У крайових октаедрах реалізація такої структури неможлива, тому катіони реалізують своє характеристичне координаційне число шляхом електростатичного приєднання надлишкових іонів OH^- . Тому локальний заряд OH -груп, які розміщені на поверхні гідроксоферитної фази, відрізнятиметься від локального заряду міжшарових OH -груп, розміщених в центрі координаційного полімеру. Їх видалення із структури гідроксофериту потребує вищої температури. Таке припущення узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії досліджуваної системи.

Таким чином, первинний кристал являє собою шарувату структуру, побудовану з пакетів гідроксоферитної шпінельної фази, пов'язаних між собою оловими зв'язками. Аналізуючи дані дифрактограм (рис.1) видно, що з підвищенням температури до 430°C частинки порошку не збільшують свою кристалічність, вони тільки удосконалюють свою структуру. Для розрахунку середнього розміру ОКР за формулою Шеррера використано найінтенсивніший дифракційний пік (311) для CoFe_2O_4 . Осад, який утворюється при кристалізації із розчину з $\text{pH} > 10$ за даними X-променевого аналізу характеризується як дрібнокристалічний із розміром первинних частинок 9 нм. Залежність величини ОКР від температури спікання кобальтового фериту наведено на рис. 2. Видно, що з підвищенням температури до 430°C розмір ОКР практично не змінюється, тоді як підвищення температури до 800°C зумовлює кристалізацію дрібнокристалічного порошку і середній розмір ОКР зростає до 28 нм.

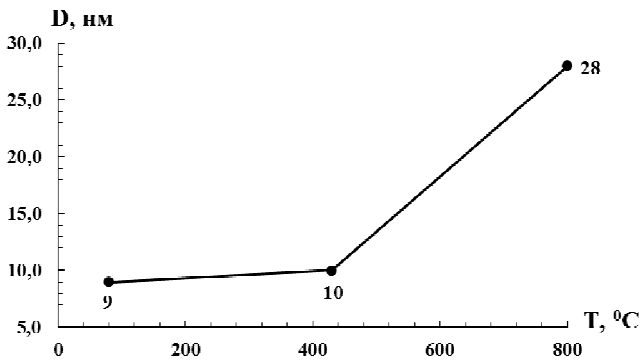


Рис. 2. Вплив температури спікання на величину ОКР кобальтового фериту.

Термограми спільно осаджених гідроксидів кобальту та феруму (рис.3) характеризуються наявністю ендо- та екзоефектів, а також поступовим зменшенням маси на всьому температурному інтервалі аж до 800°C. Один ендотермічний та два екзотермічні ефекти супроводжуються втратою маси, яка пов'язана з виділенням структурної (у вигляді OH-груп) та неструктурної (міжшарової та адсорбованої у вигляді молекул H₂O) води (рис.3). Ендотермічний пік з максимумом при 150°C, пов'язаний із послідовними процесами дегідратації (втратою фізично сорбованих та хемосорбованих молекул води) та дегідроксиляції (видалення гідроксильних груп із гідроксидів).

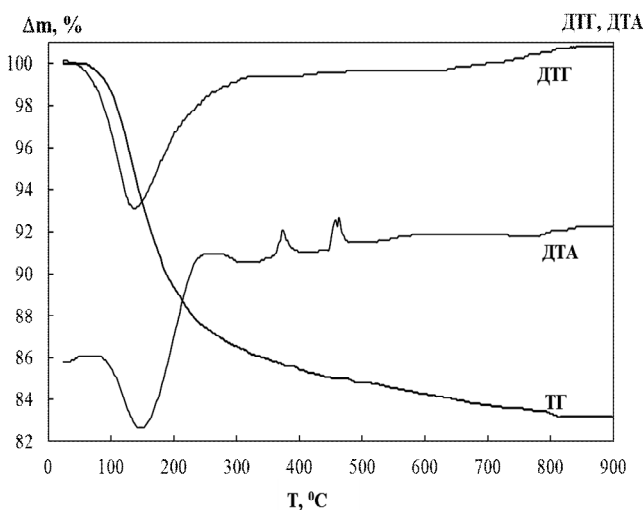
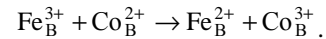


Рис. 3. Криві диференціального термічного аналізу та термогравіметрії гідроксидів кобальту(II) та феруму(III), отриманих методом хімічного співосадження.

В інтервалі температур 360 – 400°C та 450 – 480°C спостерігається два екзотермічні піки, пов'язані із перебудовою всередині шпінельної структури $Me^{+2}Me^{+3}O_4$ без її переходу у яку-небудь іншу структурну модифікацію. Це підтверджується і зміною співвідношення інтенсивностей піків на дифрактограмах (рис.1), що свідчить про те, що відбувається перерозподіл катіонів між тетра-(А) та октаедричною (В) підгратками шпінелі.

Враховуючи те, що в гідроксоферитній фазі будуть присутні катіони Co^{2+} , вони

відновлюватимуть частину катіонів Fe^{3+} до стану Fe^{2+} , тобто спостерігатиметься реакція електронного обміну (розвпорядкування):



Такому стану іонів відповідатиме кристалохімічна формула шпінелі загального вигляду $(Co_x^{3+}Fe_{1-x}^{3+})_A[Fe_x^{2+}Co_{1-x}^{2+}Fe^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$. Крім того, наявність іонів Fe^{2+} вказує і дублет на месбауерівському спектрі зразка. При підвищенні температури спостерігається електронний перехід і структура трансформується у $Fe_A^{3+}[Co^{2+}Fe^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$ ($a = 0,829$ нм). Цьому відповідає перший екзоефект на дериватограмі (рис.3). Другий екзотермічний пік з максимумом за температури 465°C, відповідає кристалізації дрібнокристалічного феритного зразка, що підтверджується даними X-променевого аналізу (рис.1). До температури 800°C поступово видаляються міжшарові гідроксили, зв'язані сильним H-зв'язком.

III. Кристалоквазіхімічний механізм формування фериту кобальту

Взаємодія співосаджених гідроксидів відбувається на поверхні дотику фаз $Co(OH)_2$ і $Fe(OH)_3$, в результаті чого утворюється шпінельна фаза, тобто створюється послідовність шарів $Co(OH)_2 | Fe(OH)_3$. Проте у літературі, зокрема у [9], наводяться докази існування моногідрату ферум(III) оксиду – гетиту $\alpha-FeOOH$ – замість тригідрату $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, якому і приписують формулу $Fe(OH)_3$. Автори даної роботи погоджуються із цим, проте для зручності опису нової антиструктурної моделі формування дефектних гідроксидних фаз користуються записом « $Fe(OH)_3$ », маючи на увазі існування гідратних комплексів феруму саме у лужних розчинах.

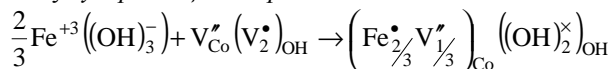
Якщо розглядати процеси на поверхні $Co(OH)_2$ (матриця), тоді $Fe(OH)_3$ буде виступати домішкою і в результаті утворюватиметься дефектна фаза кобальт(II) гідроксиду. Коли ж розглядати процеси на поверхні $Fe(OH)_3$ (матриця), тоді $Co(OH)_2$ – домішка, внаслідок чого утворюється дефектна фаза ферум(III) гідроксиду. Взаємодія дефектних фаз призводить до утворення шпінельного кобальт(II) фериту. Детальний опис процесів зроблено на основі кристалоквазіхімічної моделі.

Метод кристалоквазіхімії [13] передбачає резонанс кристалохімічної структури із антиструктурою шпінелі $V_A^* [V_B^*] (V_4^{**})_O$. Дефекти тут розглядаються з урахуванням кристалічної структури та її координаційних поліедрів. У кристалоквазіхімічній моделі хрестик (×) означає відносний нульовий ефективний заряд, крапка (•) і штрих (') – позитивний і негативний надлишкові заряди відповідно; квазіхімічна вакансія позначається літерою V.

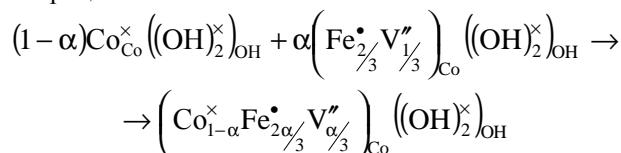
3.1. Процеси, які відбуваються на поверхні кристалічної ґратки $\text{Co}(\text{OH})_2$.

3.1.1. Стехіометрія за аніоном.

Щоб отримати кристалоквазіхімічну формулу сполуки необхідно провести накладання (*суперпозицію*) кристалохімічної структури з антиструктурою. *Антиструктура* являє собою кристалічний вакуум, тобто вільні вакансії, які залишаються після того, як катіони і аніони покинуть свої позиції. Їх кількість еквівалентна кількості металу і аніону в матриці. Якщо катіон вважати за позитивно заряджену частинку, то вакансію слід вважати античастинкою, і якщо катіон має заряд "+", то його вакансія завжди має заряд "-". Аналогічно і у випадку аніонної вакансії. Оскільки вакансії, що утворилися, мають протилежні заряди, то вони прагнуть сполучитися між собою. В результаті цього процесу утворюється антиструктура. Отже, антиструктура матриці $\text{Co}(\text{OH})_2$ запишеться так: $V_{\text{Co}}''(V_2^{\bullet})_{\text{OH}}$ (індекси внизу означають позиції, в яких розташовані іони), де V_{Co}'' – катіонна вакансія, V_{OH}^{\bullet} – аніонна вакансія. Метод кристалоквазіхімії полягає в тому, щоб провести накладання антиструктури матриці зі структурою домішки. Ця операція носить назву *суперпозиція* або *резонанс*:



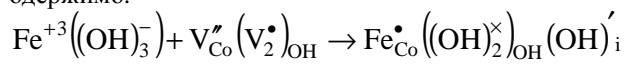
Внаслідок резонансу отримуємо кристалоквазіхімічний кластер з типом дефектів – катіонні вакансії. Для отримання гідроксиду з аналогічним типом дефектів візьмемо α моль кластеру і $(1-\alpha)$ моль матриці:



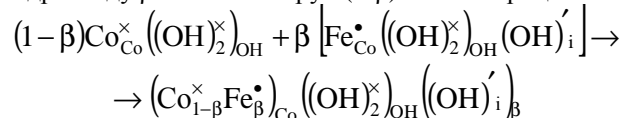
Оскільки відбувається заміщення двовалентного іону Co^{2+} на тривалентний Fe^{3+} , то при введенні $\text{Fe}(\text{OH})_3$ йони Fe^{3+} займають вузли, які належать йонам Co^{2+} , тим самим утворюючи дефекти $\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}$. Їх позитивний заряд компенсується негативним зарядом катіонних вакансій у позиції Кобальту. В результаті отримуємо дефектний кобальт(II) гідроксид з катіонними вакансіями та електронними дефектами.

3.1.2. Стехіометрія за катіоном.

При суміщенні антиструктури матриці зі стехіометричним по металу ферум(III) гідроксидом одержимо:



Оскільки матриця з кластером повинні разом складати 1 моль, то беремо для отримання кобальт(II) гідроксиду β моль кластеру і $(1-\beta)$ моль матриці:



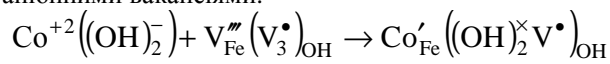
Внаслідок цього утворюється кобальт(II) гідроксид із дефектами вкорінені гідроксильні групи

$(\text{OH})'_i$ та електронними дефектами в підґратці кобальту.

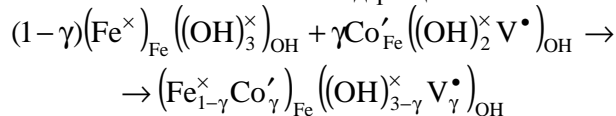
3.2. Процеси, які відбуваються на поверхні кристалічної ґратки $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

3.2.1. Стехіометрія за катіоном.

В цьому випадку матрицею виступатиме ферум(III) гідроксид, а його антиструктура – $V_{\text{Fe}}''(V_3^{\bullet})_{\text{OH}}$. При резонансі утвориться кластер із аніонними вакансіями:

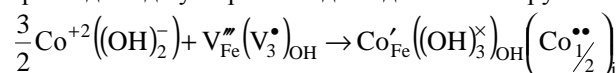


При сполученні γ моль кластеру з $(1-\gamma)$ моль матриці, отримаємо 1 моль гідроксиду з аніонними вакансіями та атомами Co в підґратці Fe :

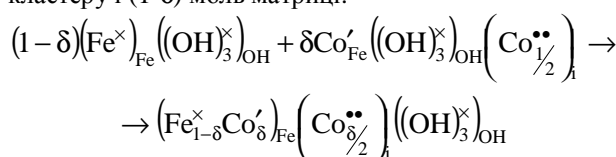


3.2.2. Стехіометрія за аніоном.

Суперпозиція стехіометричного за Оксигеном кобальт(II) гідроксиду з антиструктурою матриці призводить до утворення відповідного кластеру:



Для отримання 1 моль гідроксиду з природою дефекту типу вкорінений метал, беремо δ моль кластеру і $(1-\delta)$ моль матриці:



В результаті утворюється ферум(III) гідроксид із дефектами вкорінені атоми Co та електронними дефектами в підґратці Феруму.

Таким чином, на основі антиструктурної моделі спрогнозовано природу точкових дефектів під час утворення дефектних гідроксидів на межі поділу $\text{Co}(\text{OH})_2 | \text{Fe}(\text{OH})_3$ (табл. 1). Видно, що під час реакції на поверхні кобальт(II) гідроксиду можливе утворення дефектної фази з катіонними вакансіями та вкоріненим аніоном, а процеси на поверхні ферум(III) гідроксиду супроводжуються утворенням дефектної фази з аніонними вакансіями та вкоріненим кобальтом (табл. 2).

Таблиця 1

Типи дефектів у стехіометричному фериті кобальту

Матриця	Домішка	Стехіометрія за катіоном	Стехіометрія за аніоном
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}$ та OH'_i	$\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}$ та V_{Co}''
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	Co'_{Fe} та V_{OH}^{\bullet}	Co'_{Fe} та $\left(\text{Co}_{\frac{1}{2}}^{\bullet\bullet} \right)_i$

Таблиця 2

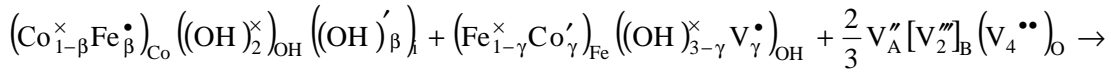
Типи дефектних гідроксидних фаз на поверхнях $\text{Co}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$			
Матриця	Домішка	Кристалоквазіхімічний кластер (дефектна гідроксидна фаза)	Позначення кластеру
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$(\text{Co}_{1-\beta}^{\times} \text{Fe}_{\beta}^{\bullet})_{\text{Co}} ((\text{OH})_2^{\times})_{\text{OH}} ((\text{OH})'_{\beta})_i$	(I)
		$(\text{Co}_{1-\alpha}^{\times} \text{Fe}_{2\alpha/3}^{\bullet} \text{V}_{\alpha/3}^{\prime\prime})_{\text{Co}} ((\text{OH})_2^{\times})_{\text{OH}}$	(II)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$(\text{Fe}_{1-\gamma}^{\times} \text{Co}'_{\gamma})_{\text{Fe}} ((\text{OH})_{3-\gamma}^{\times} \text{V}_{\gamma}^{\bullet})_{\text{OH}}$	(III)
		$(\text{Fe}_{1-\delta}^{\times} \text{Co}'_{\delta})_{\text{Fe}} (\text{Co}_{\delta/2}^{\bullet\bullet})_i ((\text{OH})_3^{\times})_{\text{OH}}$	(IV)

3.3. Механізм формування шпінельної структури кобальтового фериту.

Внаслідок взаємодії дефектних гідроксидних фаз між собою (кластерів I, II, III та IV) (табл. 2)

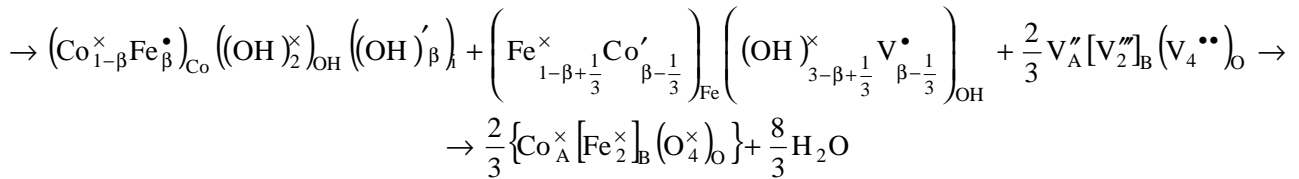
проходять реакції утворення шпінельного фериту кобальту.

Зокрема, кластер (I) із дефектами вкорінення взаємодіє з кластером (III) із аніонними вакансіями:

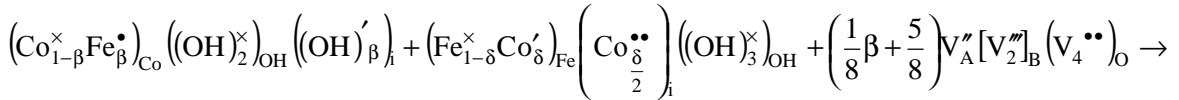


γ заміняємо на β з умови, що на один атом Кобальту у фериті припадає два атоми Феруму

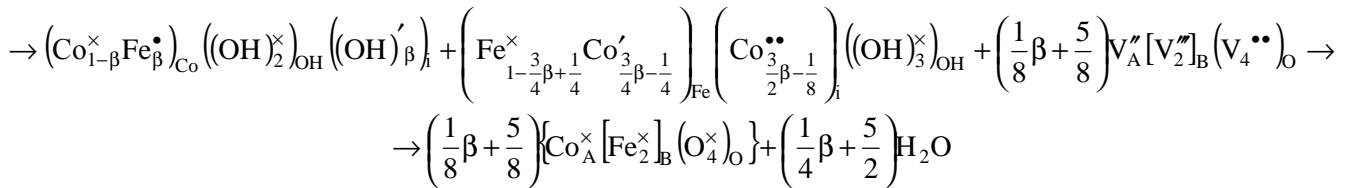
$$\text{Тоді: } 1 - \beta + \gamma = \frac{(\beta + 1 - \gamma)}{2}; \quad \gamma = \beta - \frac{1}{3}$$



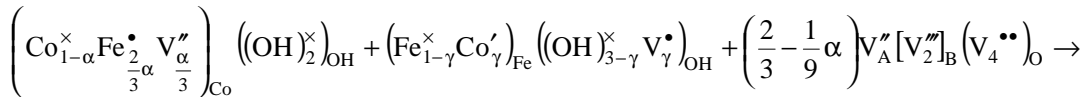
Взаємодія дефектних фаз оксидів з вкоріненими гідроксильними групами (I) і вкоріненим кобальтом (IV) запишеться наступним чином:



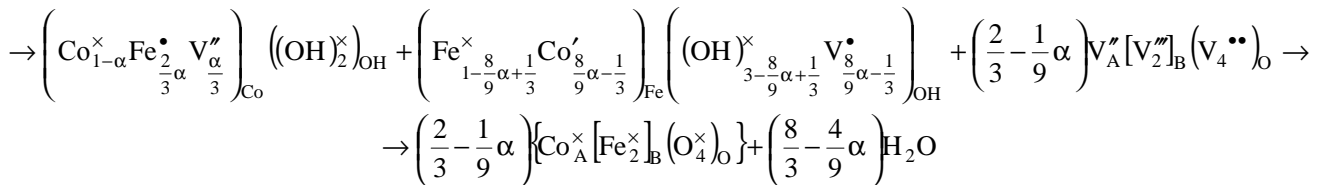
$$1 - \beta + \delta + \frac{\delta}{2} = \frac{(\beta + 1 - \delta)}{2}; \quad \delta = \frac{3}{4} \beta - \frac{1}{4}$$



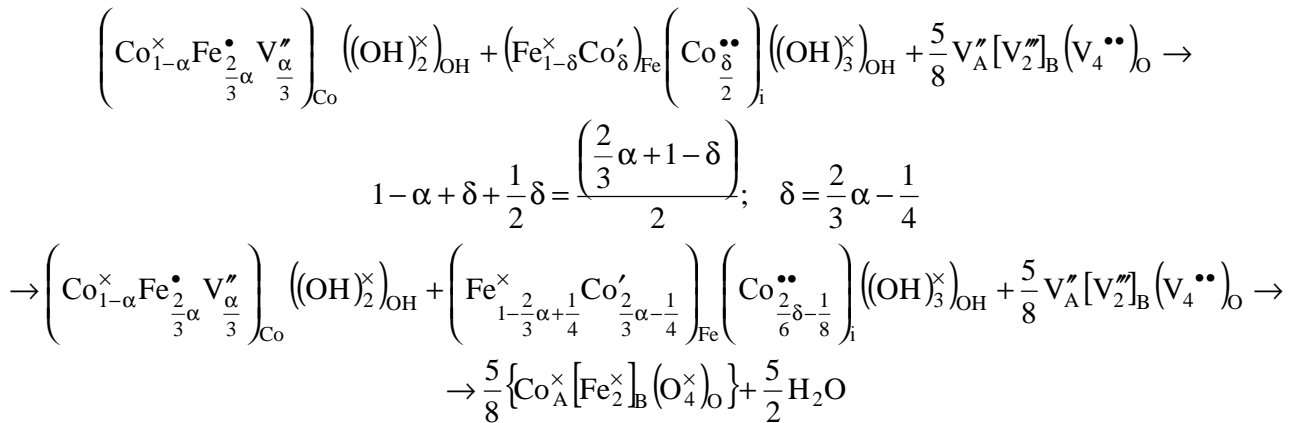
Взаємодія гідроксидного кластеру з катіонними вакансіями (II) і кластеру з аніонними вакансіями (III) виглядатиме так:



$$1 - \alpha + \gamma = \frac{\left(\frac{2}{3} \alpha + 1 - \gamma \right)}{2}; \quad \gamma = \frac{8}{9} \alpha - \frac{1}{3}$$



Взаємодія дефектних гідроксидних кластерів з катіонними вакансіями (II) та вкоріненим кобальтом (IV) матиме вигляд:



В усіх випадках внаслідок взаємодії дефектних фаз оксидів утворюється шпінельний ферит кобальту складу $\text{Co}_A^{\times} [\text{Fe}_2^{\times}]_B (\text{O}_4^{\times})_O$. Результати X-променевого та термогравіметричного аналізу свідчать про те, що формування шпінельної фази із гідроксоферитного координаційного полімеру спостерігається вже за температури 80°C , а надалі відбувається трансформація кристалічної шпінельної структури, яка з підвищенням температури втрачає олові зв'язки міжшарових OH-груп.

Висновки

В роботі методом гідроксидного співосадження за температури 80°C синтезовано однофазний ферит CoFe_2O_4 кубічної шпінельної структури. На основі даних X-променевого та термогравіметричного аналізу описано механізм взаємодії гідроксидів Co(II) та Fe(III) через стадію утворення гідроксидного феритного комплексу. Розраховані середні значення ОКР для зразків синтезованих за температур в межах $80 - 800^\circ\text{C}$, зростають від 9 до 28 нм. На основі квазіструктурної моделі описано антиструктурний механізм утворення фериту кобальту через взаємодію гідроксидних дефектних

фаз. Описано поверхневі явища, які відбуваються на межі фаз $\text{Co(OH)}_2 | \text{Fe(OH)}_3$. Застосування квазіструктурної методики дає можливість набагато глибше пояснити механізм одержання шпінельного фериту кобальту, що можна використати під час прогнозування його властивостей, зокрема при цілеспрямованому введенні донорних та акцепторних домішок металоксидів.

Автори висловлюють подяку д.х.н., професору Шийчуку О.В. за сприяння у проведенні термічного аналізу та обговорення результатів досліджень.

Татарчук Т.Р. – член-кореспондент Академії технологічних наук України, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної і фізичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Яремій І.П. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Палійчук Н.Д. – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

- [1] W. Liu, Y. Chan, J. Cai, C. Leung, C. Mak, K. Wong, F. Zhang, X. Wu, X. D. Qi, J. Appl. Phys., 112, 104306 (2012).
- [2] D. Peddis, C. Cannas, G. Piccaluga, E. Agostinelli, and D. Fiorani, Nanotechnology, 21, 125705 (2010).
- [3] R. Comes, H. Liu, M. Khokhlov, R. Kasica, J. Lu, and S. A. Wolf, Nano Lett. 12, 2367 (2012).
- [4] D. Peddis, N. Yaacoub, M. Ferretti, A. Martinelli, G. Piccaluga, A. Musinu, C. Cannas, G. Navarra, J. M. Greneche, D. Fiorani, J. Phys.: Condens. Matter. 23, 426004 (2011).
- [5] E. Snoeck, C. Gatel, R. Serra, G. BenAssayag, J. B. Moussy, A. M. Bataille, M. Pannetier, M. Gautier-Soyer, Phys. Rev. B 73, 104434 (2006).
- [6] M. J. Carey, S. Maat, P. Rice, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, A. Kellock, P. Nguyen, B. A. Gurney, Appl. Phys. Lett. 81, 1044 (2002).
- [7] K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka, R. Goto, S. Sugimoto, M. Wojcik, E. Jedryka, Sci. Technol. Adv. Mater. 9, 014101 (2008).
- [8] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, Science 303, 661 (2004).

- [9] В.П. Чалый, Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства) (Киев, 1972).
- [10] И.В. Пятницкий, Аналитическая химия кобальта (Москва, 1965).
- [11] А.А. Палант, В.П. Щавинская, Журнал неорг. химии, 46 (12), 2101 (2001).
- [12] А.А. Палант, А.В. Иванова, В.А. Резниченко, Журнал неорг. химии, 39 (5), 859 (1994).
- [13] S.S. Lisnyak, Neorganicheskie materialyi, 28 (9), 1913 (1992).

T.R. Tatarchuk, I.P. Yaremiy, N.D. Paliychuk

Crystalloquasichemical Model of Spinel CoFe_2O_4 Formation, Obtained by Chemical co-Precipitation Method

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine
Tel. (0342) 59-61-62; e-mail: tatar_ch@inbox.ru*

In the work the spinel cobalt ferrite synthesized by chemical co-precipitation method. The X-ray diffraction analysis and thermal analysis confirmed the crystalline structure and phase purity of the prepared ferrite. The crystalloquasichemical mechanism of formation stoichiometric cobalt ferrite through interaction by defective hydroxide phases was described. The surface phenomena that occur on the boundary phase distribution was described. There formation of cationic and anionic vacancies, rooted cobalt atoms or oxygen atoms. Crystalloquasichemical modeling of surface interactions between $\text{Co}(\text{OH})_2$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ can trace the formation of spinel structure with the participation of antistructure of matrix and reduced to the corresponding stoichiometric hydroxides species. Shows the reaction of four types of crystal impurity clusters on the surface of the hydroxide matrix and their interaction with each other to form spinel CoFe_2O_4 .

Keywords: cobalt ferrite, spinel, defect, vacancy, crystalloquasichemistry.

Д.Г. Громадський

Вплив вологи, сорбованої з повітря активованими вугільними електродами, на їхні ємнісні характеристики в водному електроліті суперконденсатора

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, бульв. Вернадського, 38А,
03680, Київ-142, Україна, e-mail: d.gromadskiy@gmail.com

В роботі вивчено вплив вологи повітря, сорбованої пористими вугільними електродами, що пройшли сушку у вакуумі, на їхню питому ємність у водному 1,0 М розчині Na_2SO_4 . Методами циклічної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії показано, що в результаті такої сушки електроди втрачають більше 2 % своєї ємності, самочинне відновлення якої відбувається протягом 1 місяця.

Ключові слова: активований вугільний електрод, ємність, конденсатор подвійного електричного шару, сорбція, суперконденсатор.

Стаття постуила до редакції 27.02.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Суперконденсатори – відносно новий тип енергонакопичувальних пристроїв, що мають високу питому потужність, яка перевищує питому потужність хімічних джерел струму (акумуляторів) як мінімум на порядок [1, 2]. Вони забезпечують високі значення питомої ємності, а значить і енергії, за рахунок формування подвійного електричного шару, що складається із іонів електроліту та протилежно зарядженої поверхні електрода на основі нанопористих вуглецевих матеріалів з величезною питомою поверхнею, а саме: активованого вугілля (АВ), вуглецевих нанотрубок, графена, тощо) [3, 4], тому суперконденсатори називають також конденсаторами подвійного електричного шару (КПЕШ).

Вуглецеві матеріали разом з політетрафторетиленом, як зв'язуючою добавкою, що використовуються для виготовлення електродів КПЕШ, є в переважній більшості гідрофобними, а це, в свою чергу, негативно впливає на процес змочування їх водними розчинами електролітів (наприклад, KOH , H_2SO_4) [5, 6]. Такі електроліти мають ряд важливих переваг перед органічними безводними системами: екологічність, пожегобезпечність, низька вартість та висока електропровідність. Основним їхнім недоліком є вузький діапазон електрохімічної стабільності, який обмежений напругою розкладу води (1,23 В) [7, 8]. Тим не менш, частково вирішити цю проблему можна за рахунок використання водних електролітів

з нейтральним рН (наприклад, сульфатів лужних металів) і оптимізації мас катода та анода в електрохімічній комірці. Це дає змогу збільшити перенапругу виділення водню/кисню на електродах, і, як результат, робоча напруга суперконденсатора в цілому може бути підвищена аж до 2,4 В [9, 10].

Одним із ключових етапів зборки комірок суперконденсаторів є вакуумна сушка електродної маси від залишків розчинника, зв'язуючої добавки та від вологи, сорбованої із повітря. Варто також відмітити, що для безводних систем вода є дуже небажаною домішкою – навіть незначна її кількість може призводити до розкладу компонентів електроліту й корозії колекторів струму [11, 12]. У випадку водних електролітів з нейтральним рН таких проблем немає, тому для КПЕШ, в яких використовуються такі розчини, виникає питання: чи так необхідна «глибока» вакуумна сушка та як впливає сорбована пористими АВ-электродами волога повітря на їхні ємнісні характеристики? Відповісти на дане питання ми спробуємо в цій статті.

I. Методика експерименту

Вимірювання ємності електродів КПЕШ проводилися в 3-електродній комірці: в якості електроліту використовували 1,0 М водний розчин Na_2SO_4 , сепаратора – високопористий папір MP40AC Nippon Kodoshi, колекторів струму – титанову фольгу, а електрода порівняння – срібну проволоку з осадженим шаром Ag_2SO_4 (він калібрувався відносно

стандартного хлорсрібного електрода порівняння, і його потенціал склав + 0,137 В).

Робочий та допоміжний електроди були виготовлені з одного АВ-матеріалу (Kuraray YP-50F), що має високу питому поверхню (1500 – 1800 м²/г [13]), із додаванням 3 мас.% зв'язуючої добавки – політетрафторетилену. Так, порошок YP50F змішували з етанолом в масовому співвідношенні 1 до 10 в агатовій ступці до утворення гомогенної суспензії, далі добавляли 60 мас.% водної дисперсії політетрафторетилену від Sigma Aldrich. По мірі перемішування й випаровування спирту в ступці залишалася високов'язка активна маса, яка після попереднього підсушування при температурі 100 °С протягом 2 годин поступала на гідравлічний прес для формування електродних дисків діаметром 13 мм. Потім АВ-електроди сушили в глибокому вакуумі при температурі 200 °С протягом 24 годин (початкова маса всіх сухих вугільних дисків була 25 мг). Після цього їх витримували різний час на відкритому повітрі (0, 7, 30, 90 днів) й безпосередньо перед зборкою комірок КПЕШ знову зважували – маса складала: 25,0; 25,5; 25,6; 25,6 мг, відповідно.

Зібрані 3-електродні комірки тестувалися методами циклічної вольтамперометрії (ЦВА) в діапазоні потенціалів (–0,8...+0,4) В при швидкості розгорнення потенціалів 5 мВ/с та імпедансної спектроскопії (ІС) в діапазоні частот (0,01...100 000) Гц при потенціалі 0,0 В на потенціостаті Autolab AUT30.

Питому ємність C виражену в Ф/г розраховували із ЦВА-кривих за наступною формулою: $C = \frac{i\Delta t}{\Delta U}$, де i – середня густина струмів заряду I_z й розряду I_p , що віднесена до маси електрода (А/г); t – час заряду/розряду комірки КПЕШ (с); U – її напруга (В).

Значення еквівалентного послідовного R_{EP} та еквівалентного розподіленого R_{EP} питомого опору визначались за дійсною частиною Z' ІС-кривої в перерахунку на площу електрода: перша – при максимальній частоті (100 кГц), друга – шляхом лінійної екстраполяції вертикальної ділянки годографа на вісь абсцис [14].

II. Експериментальні результати та їхнє обговорення

Електрохімічну поведінку АВ-електродів, як «свіжих» (відразу після сушки), так і витриманих протягом різних проміжків часу на відкритому повітрі, представлено на рис. 1. Як видно із вольтамперограмм, електроди, що тестувалися зразу після процесу сушки, а також через тиждень після нього демонструють поведінку, яка є типовою для КПЕШ: форма ЦВА-кривих близька до прямокутної, що свідчить про відсутність псевдоємнісної складової; тоді як 30- та 90-денні електроди мають характерні піки Π_1 при –0,6 В й Π_2 при +0,2 В, які відповідають, скоріш за все, за проходження фарадеївських процесів переносу електрона (рис. 1, а). Характер ІС-кривих також підтверджує це припущення, оскільки для АВ-електродів з тривалістю витримування 1 і 3 місяця на годографі з'являється друге напівколо (рис. 1, б). Зауважимо, що фарадеївські процеси мають місце в суперконденсаторах через присутність електрохімічно активних домішок в електроліті і/або електродному матеріалі, причому ці процеси можуть мати як позитивний, так і негативний вплив на експлуатаційні характеристики пристрою в залежності від їхньої оборотності/необоротності [3].

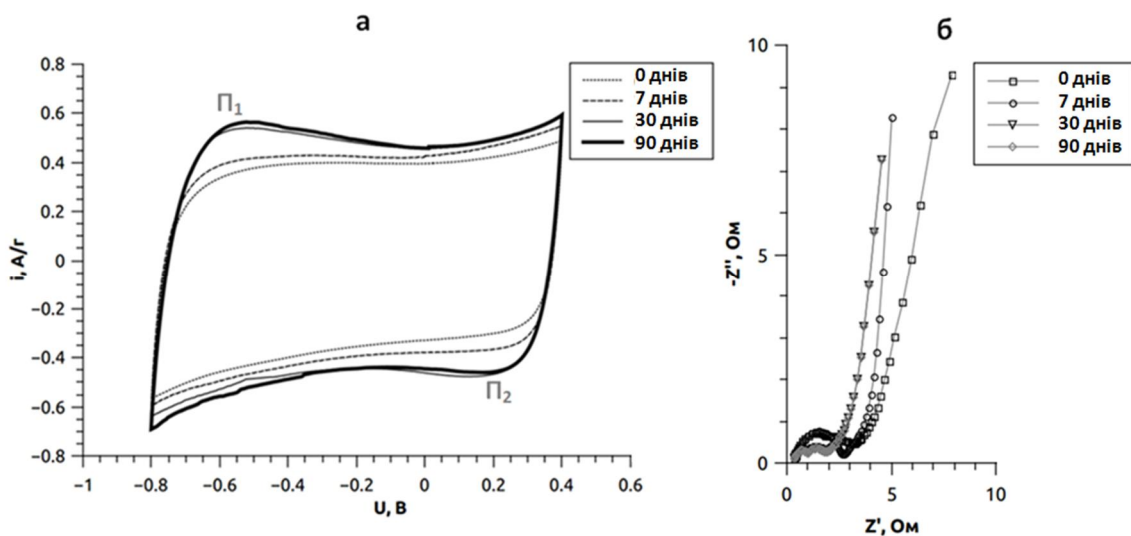


Рис. 1. ЦВА- (а) та ІС-(б) криві АВ-електродів різної тривалості витримування на відкритому повітрі після вакуумної сушки

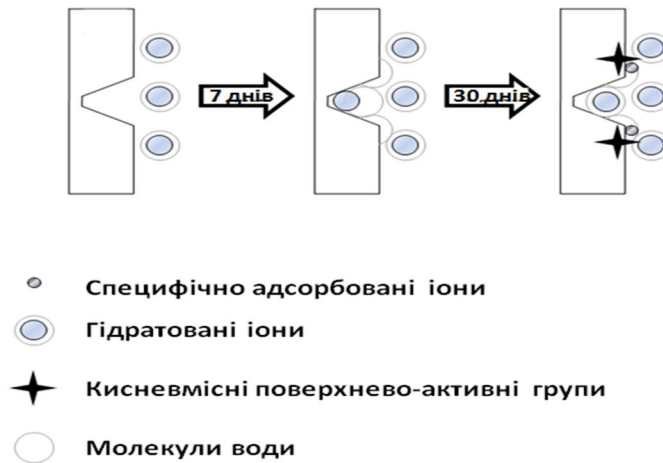


Рис. 2. Механізм накопичення заряду АВ-електродами з різною тривалістю витримування на відкритому повітрі після вакуумної сушки

Таблиця
 Електрохімічні характеристики АВ-електродів, що витримувалися різний час на відкритому повітрі після вакуумної сушки.

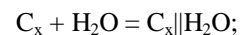
АВ-електрод	Характеристика			
	C (Ф/г)	$I_3\Delta t / I_p\Delta t$ (Кл/Кл)	R_{EP} (Ом·см ²)	R_{EP} (Ом·см ²)
0 днів	74,16	1,07	0,49	4,76
7 днів	82,04	1,01	0,49	4,69
30 днів	93,58	1,00	0,49	3,54
90 днів	95,15	1,00	0,47	3,52

Більш детальний аналіз причин появи псевдоємності в АВ-електродах проведемо за даними, представленими у таблиці знизу, де показані питомі значення ємності й опору, розраховані із ЦВА- та ІС-кривих. Так, все АВ-електроди демонструють практично однаковий омичний опір R_{EP} (~ 0,5 Ом·см²), але при цьому суттєво різняться дифузійна складова R_{EP} (різниця між 0- и 90-денними зразками складає більше 25 %), тобто рухливість іонів в порах електродів, що тестувалися відразу після сушки, уповільнена через недостатнє змочування останніх електролітом. Збільшення тривалості витримування до одного тижня призводить до зростання маси електродів лише на 2 % за рахунок сорбції вологи із атмосфери повітря, що позначається в свою чергу на їхній ємності (зростання від 74 Ф/г до 82 Ф/г), оскільки просочування водним розчином електроліту «сирої» поверхні електрода відбувається легше. Це видно й за рівномірністю процесів заряду/розряду – відношення кількості електрики при заряді до кількості електрики при розряді прямує до одиниці. При подальшому витримуванні зразків на повітрі їхня маса майже не змінюється, проте величина ємності

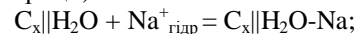
C продовжує зростати, і суттєво (до 95 Ф/г). В цьому випадку її зростання, обумовлено вже не фізичною абсорбцією іонів в порах АВ-матеріалу, а специфічною адсорбцією з вже частково окисненою поверхнею електрода. Варто зазначити, що подібна картина спостерігалася й при «примусовому» окисненні вуглецевих матеріалів для КПЕШ в атмосфері кисню при 250 °С [15].

Таким чином, на підставі наведеного вище аналізу можна запропонувати наступний механізм формування ємності пористого вуглецевого електрода в водному електроліті при попередньому його витримуванні на відкритому повітрі, виділяючи такі стадії (рис. 2):

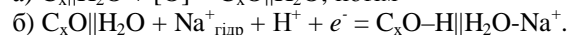
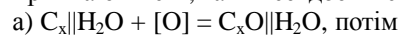
1. Адсорбція молекул води на поверхні АВ-електрода:



2. Формування водних «містків» та просочування через них іонів електроліту до глибоких пор АВ-електрода (реалізується електрична ємність внаслідок процесу абсорбції):



3. Повільне самочинне окиснення вуглецевої поверхні електрода з утворенням кисневмісних поверхнево-активних груп, що беруть участь в процесі переносу електронів (реалізується як електрична ємність, так і псевдоємність):



Висновки

В ході аналізу експериментальних даних встановлено, що глибока вакуумна сушка пористих вуглецевих електродів призводить до зниження ємності в водних розчинах більш ніж на 20 %, що спричинено посиленням їхньої гідрофобності. Самочинне відновлення ємності через часткове окиснення АВ-електрода на повітрі відбувається

протягом приблизно одного місяця і в результаті цього відновлюється не лише електрична ємність, але й з'являється псевдоємнісна складова. Поява на поверхні вугілля кисневмісних груп покращує змочування матеріалу електрода електролітом, і як результат, величина дифузійного опору іонів в порах знижується в 1,35 рази. Тобто, спираючись на вищевикладене, можна запропонувати такі варіанти щодо недопущення падіння експлуатаційних характеристик АВ-електродів для КПЕШ з водним електролітом:

- уникати тривалої вакуумної сушки або дати АВ-електроду час повернутися до рівноважного стану після неї;

- змінити стан поверхні вугільного матеріалу шляхом «примусового» її окиснення й насичення полярними функціональними групами;
- знизити поверхневий натяг водного розчину електроліту через додавання в нього поверхнево-активних речовин.

Громадський Д.Г. - кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАН України.

- [1] A. Burke, Proc. 6th Int. Symp. Large EC Capacitor Technol. Appl. (Orlando, USA. 2010).
- [2] Y. Maletin, V. Strelko, N. Stryzhakova, S. Zelinsky, A.B. Rozhenko, D. Gromadsky, V. Volkov, S. Tychina, O. Gozhenko, D. Drobny, Energy Environ. Res. 3, 156 (2013).
- [3] B.E. Conway, Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. (Springer, London, 1999).
- [4] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Chem. Soc. Rev. 38, 2520 (2009).
- [5] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, Recent Patents Chem. Eng. 1(1), 27 (2008).
- [6] M. Schulze, C. Christenn, Appl. Surf. Sci. 252(1), 148 (2005)
- [7] H.A. Andreas, B.E. Conway, Electrochim. Acta. 51(28), 6510 (2006).
- [8] R.W. Revie, H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control. (John Wiley & Sons, New York, 2008).
- [9] M.P. Bichat, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin, Carbon. 48, 4351 (2010).
- [10] P. Tang, Y. Zhao, C. Xu, K. Ni, J Solid State Electrochem. 17(6), 1701 (2013).
- [11] D.H. Hromads'kyi, Y.F. Fateev, N.H. Stryzhakova, Y.A. Maletin, Mater. Sci. 46(3), 412 (2010).
- [12] D.G. Gromadskyi, Y.F. Fateev, Y.A. Maletin, Corros. Sci. 69, 191 (2013).
- [13] YP-50F and YP-80F physical specifications. (<http://www.kuraraychemical.com/products/sc/capacitor.htm>).
- [14] R. Kotz, M. Carlen, Electrochim. Acta. 45(15–16), 2483 (2000).
- [15] C.T. Hsieh, H. Teng, Carbon. 40, 667 (2002).

D.G. Gromadskyi

Impact of Moisture Sorbed from Air by Activated Carbon Electrodes on their Capacitance in Aqueous Electrolyte of Supercapacitor

Joint Department of Electrochemical Energy Systems, National Academy of Sciences of Ukraine, Vernadskyi Blvd., 38A, 03680, Kyiv-142, Ukraine, e-mail: d.gromadskyi@gmail.com

Impact of moisture sorbed from air by porous carbon electrodes after vacuum drying on their specific capacitance in aqueous 1.0 M Na₂SO₄ solution was studied. It was shown by cyclic voltammetry and impedance spectroscopy that electrodes lose more than 20 % of the capacitance after such drying procedure and in order to recover it takes about 1 month.

Key words: activated carbon electrode, capacitance, electric double-layer capacitor, sorption supercapacitor.

Є.В. Колесник, О.Б. Гірін

Утворення сферолітів в електроосаджених сплавах Fe-Ni та Fe-Cr-Ni

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”,
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005, Україна, e-mail: ievgen.kolesnyk@ukr.net

Із застосуванням методів растрової електронної мікроскопії та рентгенівської дифрактометрії проаналізовано особливості утворення сферолітів при електроосадженні сплавів Fe-Ni та Fe-Cr-Ni з сульфатного електроліту на підкладку з низьковуглецевої сталі. Показано взаємозв'язок процесів формування сферолітної структури та кристалографічної текстури нікельвмісних електроосаджених сплавів.

Ключові слова: сфероліти, електроосаджені сплави, покриття, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, кристалографічна текстура.

Стаття постуила до редакції 25.10.2014; прийнята до друку 15.06.2015.

I. Актуальність теми і стан питання

Процес електроосадження металів відбувається у термодинамічно нерівноважних умовах [1-3], що приводить до формування дуже своєрідної структури осадів, яка часто відрізняється від структури металевих матеріалів, одержуваних іншими способами. Крім того, відомо, що істотний вплив на структуроутворення електроосаджених металів і сплавів мають склад електроліту і параметри процесу осадження – щільність струму і температура [2, 4], у зв'язку з чим одержувані структури відрізняються значним розмаїттям. У роботах [2, 3] наведено варіанти сучасної класифікації основних типів структури електроосаджених металевих матеріалів. Причому, та або інша структура в чистому вигляді при електрокристалізації зустрічається рідко. Зазвичай можна спостерігати утворення складної структури, в якій одночасно представлені декілька її типів, але один з них превалує [3].

Однією зі своєрідних форм росту кристалів в електроосаджених металевих матеріалах є сфероліти – агрегати кристалів радіально-променевої будови, які складаються з ядра і периферійної частини [2, 5]. Сферолітна структура відноситься до квазікристалічної структури [3]. У такій структурі окремі кристали – елементи сферолітів – є поверхні електроосадженого нікелевого покриття.

Широкі дослідження, проведені для електроосаджених металів з ГЦР-решіткою – цинку і кадмію – не виявили сферолітів у покриттях при жодних досліджених умовах електролізу [5].

дрібнодисперсними, в той час як розміри самих агрегатів можуть сягати десятків мкм. Формування сферолітів спостерігали на початкових стадіях електроосадження металів з ГЦК-решіткою – міді [6-8], нікелю [5, 8], кобальту [5, 8] – на індиферентні підкладки. У цьому випадку утворення сферолітів можна пояснити тим [2], що на поверхні пасивних підкладок знаходиться обмежена кількість активних центрів кристалізації, тому в початковий період електроосадження локальна щільність струму є дуже високою і швидкість зародження кристалів перевищує швидкість росту. В результаті на окремих ділянках підкладки виникають конгломерати дрібних розорієнтованих кристалів – ядра сферолітів. При подальшому розростанні ядер локальна щільність струму зменшується і утворюється радіально-променева периферія сфероліта. Надалі зрощення сферолітів приводить до формування суцільного покриття [2]. У роботі [8] запропоновано схему утворення сферолітів, виходячи з дисклинаційних уявлень. Слід зазначити, що в роботах [5-7] спостерігали наявність сферолітів у тонких (до 100 нм) шарах покриттів, що безпосередньо прилягають до індиферентної підкладки. Однак, автори роботи [9] спостерігали крупні сфероліти на

Щодо металів з ОЦК-решіткою, у роботі [10] виявлене утворення сферолітів на початкових стадіях електроосадження заліза з сульфатного електроліту на індиферентні підкладки з полірованого титану й нержавіючої сталі в діапазоні перенапружень катоду від -850 мВ до -950 мВ. У роботі [11] автором

виявлене утворення сферолітів у залізо-нікелевих сплавах з ОЦК-решіткою, електроосаджених з сульфатних електролітів на підкладку з низьковуглецевої сталі. Дослідження структури було виконано методом растрової електронної мікроскопії на зразках покриттів завтовшки 50 мкм. Формування сферолітів спостерігали в електролітах з концентрацією нікелю 5-10 г/л при концентрації заліза 80 г/л.

Таким чином, на даний момент утворення сферолітів в електроосаджених металах з ГЦК-решіткою вивчено досить повно, проте питання їхнього формування в ОЦК-металах потребують додаткових досліджень. Крім того, у більшості літературних джерел обговорюється сферолітна форма росту кристалів при електроосадженні чистих металів, а особливості утворення сферолітів у електроосаджених сплавах залишаються практично не розкритими.

У зв'язку з цим для розширення існуючих уявлень щодо структуроутворення металевих матеріалів при електrokристалізації метою даної роботи стало виявлення характерних особливостей утворення сферолітів в електроосаджених нікельвмісних сплавах на основі заліза.

II. Матеріал та методика дослідження

Покриття сплавами Fe-Ni і Fe-Cr-Ni завтовшки 5-50 мкм осаджували з сульфатних електролітів при катодній щільності струму 10 A/dm^2 і температурі 55°C на підкладку з промислової листової низьковуглецевої сталі марки 08кп завтовшки 0,5 мм. Підкладку додатковій механічній обробці не піддавали, а тільки попередньо знежирювали і декапірували у розчині сірчаної кислоти. Склад електроліту для осадження сплаву Fe-Ni: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 400 г/л, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/л, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 96 г/л, $p = 2-3$. Склад електроліту для осадження сплаву Fe-Cr-Ni: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 400 г/л, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/л, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 96 г/л, $\text{NiSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 96 г/л, $p = 2-3$. При осадженні використовували

розчинний залізний анод.

Зразки електроосаджених покриттів досліджували без відділення від сталеві підкладки. Морфологію поверхні та елементний склад зразків вивчали на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И, оснащеному системою енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізу. Фазовий склад і наявність переважних орієнтувань кристалів у покриттях визначали рентгенівським методом на модернізованому дифрактометрі ДРОН-3 у випромінюванні міді.

III. Обговорення результатів дослідження

Растрова електронна мікроскопія поверхні електроосаджених покриттів показала, що у всіх досліджених зразках присутні сфероліти – агрегати кристалів радіально-променевої будови (рис. 1, 2). Рентгеноспектральний мікроаналіз показав наступний вміст легуючих елементів в отриманих зразках покриттів: у сплаві Fe-Ni – 1,27% Ni; у сплаві Fe-Cr-Ni – 1,27% Cr і 1,74% Ni. Фазовий склад усіх досліджених зразків представлений твердими розчинами на основі кристалічної решітки α -заліза (рис. 3). Інтерметалевих сполук у складі покриттів не виявлено.

Виявляємість сферолітів у структурі поверхні дослідженого сплаву Fe-Ni завтовшки 5-15 мкм є дещо ускладненою у зв'язку з наявністю великої кількості дрібних голчастих кристалів, що належать до сферолітних агрегатів (рис. 1, а). При товщині 50 мкм структура сплаву складається переважно зі сферолітів розмірами 1,0-1,5 мкм (рис. 1, б). В електроосадженому сплаві Fe-Cr-Ni можна спостерігати більш рельєфні сферолітні агрегати, добре помітні при всіх досліджених товщинах покриття. На рис. 2 простежується збільшення середніх розмірів сферолітів від 0,3 - 0,5 до 0,5 - 1,5 мкм з ростом товщини покриття від 5 до 50 мкм. При цьому при товщині 50 мкм спостерігається істотна розмірна неоднорідність сферолітів, що,

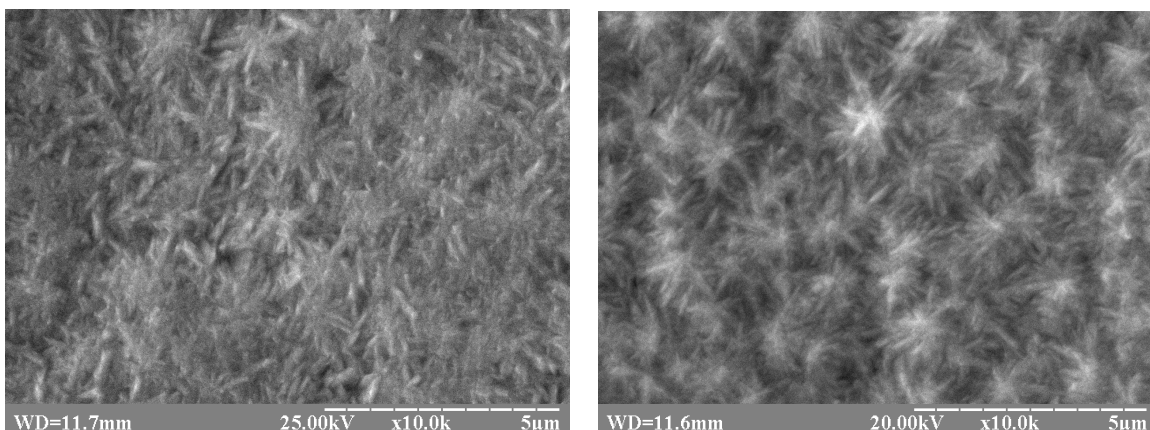


Рис. 1. Морфологія поверхні електроосадженого сплаву Fe-Ni (x10000), товщина: а – 15 мкм, б – 50 мкм.

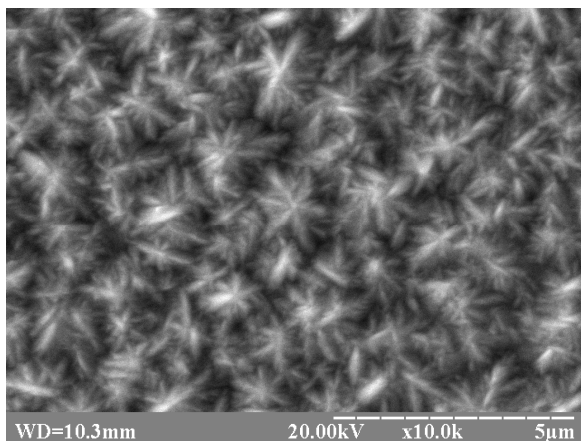
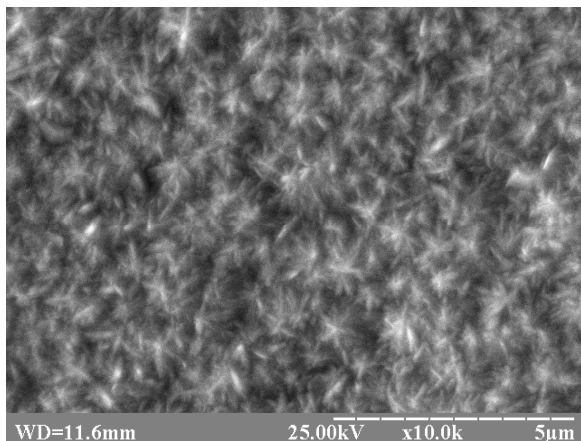
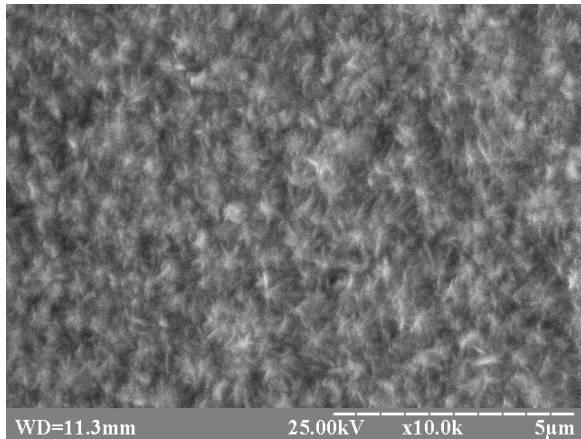


Рис. 2. Морфологія поверхні електроосадженого сплаву Fe-Cr-Ni (x10000), товщина: а – 5 мкм, б – 15 мкм, в – 50 мкм.

напевно, свідчить про їхній вибірковий ріст в процесі формування сплаву, що електроосаджується.

Розміри виявлених сферолітів досить добре узгоджуються з даними роботи [5], де було виявлено сфероліти в тонких шарах покриттів електроосадженим нікелем (0,7 мкм), кобальтом (0,5 мкм) та міддю (12 - 14 мкм). При цьому утворення дрібніших сферолітів при електрокристалізації нікелю та кобальту у порівнянні з міддю автори [5] пояснюють більш високим перенапруженням катоду, з яким осаджуються метали групи заліза. А при високих перенапруженнях в процесі

зародкоутворення бере участь більша кількість активних центрів кристалізації на одиниці площі катода, що зменшує можливу площу росту для кожного окремого сфероліта і обмежує його розміри [5]. Очевидно, цей факт пояснює порівняно невеликі розміри сферолітів і в даному випадку – стосовно до розглянутих сплавів на основі заліза.

Таким чином, відмінною рисою досліджених нікельвмісних сплавів на основі заліза є наявність сферолітів не тільки в шарах покриттів, що безпосередньо прилягають до підкладки, але й на поверхні досить товстих (50 мкм) покриттів. Крім того, зі збільшенням товщини покриттів спостерігається збільшення розмірів сферолітів, що відбувається внаслідок їхнього вибіркового росту.

Раніше при дослідженні сплавів Fe-Cr, що осаджувались в аналогічних умовах з сульфатних електролітів близького складу, сфероліти виявлено не було [12]. Тому, саме наявність нікелю можна вважати причиною формування сферолітів у розглянутому електроосадженому сплаві Fe-Cr-Ni.

Слід зазначити, що в даному дослідженні електроосадження покриттів здійснювали не на індиферентну підкладку, а на низьковуглецеву сталь, тобто на матеріал, атомно-кристалічна структура якого переважно представлена решіткою α -заліза, як і в самих сплавах, що осаджуються – Fe-Ni і Fe-Cr-Ni. Таким чином, установлена можливість утворення сферолітів при електроосадженні не тільки на індиферентні підкладки.

Слід також зазначити той факт, що електроосадження даних сплавів проводили при досить високій щільності струму (10 А/дм²). У той час як згідно з даними попередніх досліджень для чистих металів сфероліти при такій щільності струму спостерігалися лише в міді [7], а в нікелі і кобальті вже при щільностях струму 0,1 та 0,5 А/дм² відповідно сферолітна структура змінювалася на звичайну дрібнокристалічну [5]. Таким чином, ще однією відмінною рисою розглянутих нікельвмісних сплавів на основі заліза є можливість утворення сферолітів при досить високих щільностях струму. Проте, додаткова серія досліджень показала, що подальше підвищення щільності струму до 20-40 А/дм² приводить до зникнення сферолітів у структурі сплаву Fe-Cr-Ni.

Порівняльний аналіз інтенсивностей дифракційних максимумів на рентгеновських дифрактограмах зразків (рис. 3) вказує на наявність переважного орієнтування кристалів – аксіальної кристалографічної текстури $\langle 111 \rangle$ – як для сплаву Fe-Ni, так і для Fe-Cr-Ni. Однак, у сплаві Fe-Ni дане орієнтування є більш вираженим (рис. 3, а). Наявність хрому, ймовірно, дещо перешкоджає формуванню орієнтування кристалів $\langle 111 \rangle$. Така текстура є характерною для сплавів Fe-Ni, осаджених з сульфатного електроліту за даних умов електролізу [11], у той час як у сплавах Fe-Cr це орієнтування раніше спостерігалось лише при малих концентраціях хрому в електроліті (1 г/л у перерахуванні на іони металу), а при більш високих (5 - 10 г/л) – було практично відсутнім.

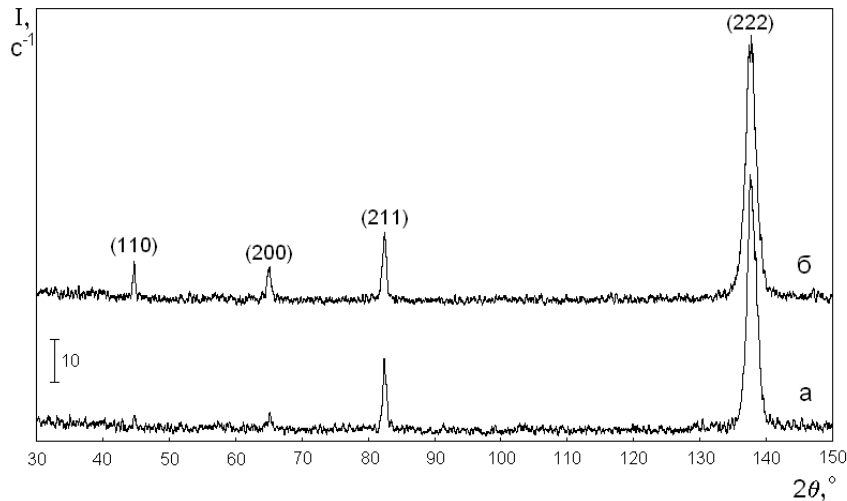


Рис. 3. Дифрактограми електроосаджених сплавів, товщина 50 мкм: а – Fe-Ni, б – Fe-Cr-Ni.

Рис. 3 характеризує наявність текстури в покриттях завтовшки 50 мкм. На дифрактограмах більш тонких покриттів спостерігалось зменшення інтенсивності максимуму (111), що свідчить про зниження ступеня текстурованості покриттів зі зменшенням товщини.

Таким чином, встановлено, що формування сферолітів в досліджених сплавах супроводжується утворенням аксіальної кристалографічної текстури $\langle 111 \rangle$. Раніше, аналогічний факт був виявлений нами також для сплавів Fe-Ni, електроосаджених з електролітів з меншими концентраціями нікелю [11]. Рост сферолітів і збільшення об'ємної частки орієнтування $\langle 111 \rangle$, що спостерігаються зі збільшенням товщини покриття, підтверджують взаємозв'язок цих двох явищ.

Надалі для розширення існуючих уявлень про структуроутворення металевих матеріалів при електрокристалізації певний інтерес може становити дослідження структури покриттів сплавами Fe-Ni та Fe-Cr-Ni, отриманих на підкладках з різних матеріалів, з метою виявлення впливу структури підкладки на процеси формування сферолітів на початкових стадіях електроосадження.

виявлено наступні характерні особливості утворення сферолітів у електроосаджених нікельвмісних сплавах на основі заліза:

- наявність сферолітів спостерігається не лише в шарах покриттів, що безпосередньо прилягають до підкладки, але й на поверхні досить товстих покриттів (50 мкм);

- зі збільшенням товщини покриттів відбувається збільшення розмірів сферолітів внаслідок їхнього вибіркового росту;

- утворення сферолітів відбувається при досить високих щільностях струму (10 А/дм²);

- утворення сферолітів може відбуватися не тільки на індиферентних, але й на підкладках зі структурою близькою до структури матеріалів, що осаджуються;

- формування сферолітів у досліджених сплавах супроводжується утворенням аксіальної кристалографічної текстури $\langle 111 \rangle$.

Колесник Є.В. - к.т.н., доцент кафедри матеріалознавства;
Гірін О.Б. - завідувач кафедри матеріалознавства, д.т.н., професор.

Висновки

В результаті проведених структурних досліджень

- [1] В.В. Поветкин, И.М. Ковенский, Структура электролитических покрытий (Металлургия, Москва, 1989).
- [2] И.М. Ковенский, В.В. Поветкин, Металловедение покрытий (Интермет инжиниринг, Москва, 1999).
- [3] А.А. Викарчук, Электрохимия 28(7), 974 (1992).
- [4] J.W. Dini, Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates (Noyes Publications, Westwood, NJ, USA, 1993).
- [5] Е.А. Мамонтов, Л.А. Курбатова, А.П. Воленко, Электрохимия 21(9), 1211 (1985).
- [6] Е.А. Мамонтов, Л.А. Курбатова, А.П. Воленко, Электрохимия 39(11), 1546 (1983).
- [7] Е.А. Мамонтов, Л.А. Курбатова, А.П. Воленко, Электрохимия 22(5), 629 (1986).

- [8] А.П. Воленко, Физические основы формирования кристаллов с дисклинационными дефектами и пентагональной симметрией в процессе электрокристаллизации меди: Автореф... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 (Самарск. гос. техн. ун-т, Самара, 2004).
- [9] Ю.И. Горобец, С.В. Горобец, Ю.А. Легенький и др., Вісник Донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки 12(2), 234 (2008).
- [10] Е.А. Крестниковская, И.В. Неверов, II Международн. научн-техн. конф. "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии" (Плес, Ивановск. обл., Россия, 2010), с. 167.
- [11] Е.В. Колесник, Науковий вісник Національного гірничого університету 137(5), 62 (2013).
- [12] Е.В. Колесник, М.Т. Величко, Металознавство та термічна обробка металів 63(4), 64 (2013).

Ie.V. Kolesnyk, O.B. Girin

Formation of Spherulites in Electrodeposited Alloys Fe-Ni and Fe-Cr-Ni

*SHEI "Ukrainian State University of Chemical Technology",
pr. Gagarina, 8, Dnipropetrovsk, 49005, Ukraine, e-mail: ievgen.kolesnyk@ukr.net*

With the use of the methods of scanning electron microscopy and X-ray diffractometry the distinctive features of spherulites creation during electrodeposition of Fe-Ni and Fe-Cr-Ni alloys from sulfate electrolyte on low-carbon steel substrate is analyzed. The presence of spherulites is detected not only in near-substrate layers of the deposits but also on the surface of quite thick (50 μm) coatings. The increase of the coatings thickness causes the increase of spherulites size due to their selective growth. The formation of spherulites occurs at quite high current density (10 A/dm^2). It is shown that spherulites formation may happen on non-indifferent substrates. The interdependence of the processes of formation of spherulite structure and crystallographic texture of the nickel containing electrodeposited alloys is discovered. The formation of spherulites is accompanied by appearance of $\langle 111 \rangle$ axial texture of the coatings.

Keywords: spherulites, electrodeposited alloys, coatings, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, crystallographic texture.

О.М. Любименко

Експериментальне дослідження поведінки пластини з паладію при додатковому насиченні воднем при 150 °С

ДВНЗ "Донецький національний технічний університет", Факультет енергетики та металургії, кафедра фізики та промислової теплоенергетики, пл. Шибанкова, 2, м. Красноармійськ, 85300, Україна, E-mail: Lyubimenko@inbox.ru

Експериментально досліджено вплив вихідного вмісту водню на формозмінення паладієвої пластини при її додатковому однобічному насиченні воднем до складу сплаву α -PdHn при 150 °С. Підтверджено, що формозмінення пластини розвивається у два етапи: на першому етапі пластини швидко досягає максимального вигину, а на другому, істотно довшому етапі, пластини розпрямляється практично повністю оборотно. Встановлено, що при 150 °С вихідний вміст водню в паладії впливає на величину максимального вигину, час досягнення максимуму, на кінетику розпрямлення пластини і величину залишкової стаціонарної формозміни. Обговорено фізичну природу встановлених експериментальних залежностей.

Ключові слова: система паладій-водень, водневі напруження, концентраційні напруження, тимчасовий градієнтний сплав.

Стаття постуила до редакції 24.10.2014; прийнята до друку 15.06.2015

Вступ

В захисній атмосфері реакторів при експлуатації атомної електростанції виникає необхідність в безперервному контролі вмісту водню. Концентрацію водню вимірюють за допомогою датчиків, до яких на даний час ставляться високі вимоги. Зокрема вимагається, щоб вони були високочутливими до малих концентрацій водню, швидко могли відновлюватися, а також мали здатність довгий час працювати до відмовлення та показувати достовірні данні при початковому вмісті водню в пластині датчика та при інших змінах зовнішніх факторів [1]. При розробці газових сенсорів для детектування водню використовують паладій. Розчинений в металі водень розширює кристалічні ґрати металу і викликає появу в металі внутрішніх водневих концентраційних (ВК) напружень. Коли ВК напруження не перевищують межу пропорційності металу то в системах Me-H має місце явище водневопружності. Механічний прояв явища водневопружності фіксується як зворотне формозмінення зразка і ефект Горського [2].

В раніше виконаних дослідженнях [3-5] були встановлені закономірності впливу температури, тиску, швидкості подачі водню в камеру на водневопружне формозмінення паладієвої пластини при її однобічному насиченні воднем в інтервалі температур 100-350°С. У зв'язку з цим становить інтерес систематично експериментально вивчити явище водневопружності на пластині паладію, коли

вона попередньо насичена воднем до сплаву α -PdHn, де n - концентрація водню в паладії, при збільшенні n на $\Delta n = n = \text{const}$ при кожному подальшому напуску водню в камеру. Це відкриває додаткові можливості для накопичення інформації про закономірності водневопружних ефектів в системах паладій-водень.

Мета роботи: узагальнити результати експериментальних досліджень водневопружного формозмінення пластини з чистого паладію і сплаву α -PdHn при її однобічному насиченні воднем при 150 °С.

I. Експериментальна частина

Досліджуваний зразок у вигляді тонкої пластини розмірами (68×5,5×0,27 мм) з чистого паладію (99.98 %) відпалили при 700 °С протягом 60 хвилин і охолодили з піччю. Одну сторону відпаленого зразка електrolітичним способом вкривали міддю.

У воднево-вакуумну установку ВВУ-4 [6], яка складається з робочої камери і обслуговуючих її чотирьох допоміжних блоків, зразок закріплювали в утримувач робочої камери одним торцем так, щоб вгорі була сторона зразка з мідним покриттям. Робоча частина зразка після закріплення складала 60 мм. Для зняття залишкових напружень закріпленний зразок піддавали низькотемпературного вакуумному відпалу безпосередньо в робочій камері: його повільно нагрівали до 240°С зі швидкістю 3 К/мін та потім охолоджували з піччю.

Експерименти проводили в наступному порядку. Зразок повільно (3 K/min) нагрівали до 150 °С і витримували при цій температурі 20 min. Після цього в ізотермічних умовах в робочу камеру подавали дифузійно очищений водень до заданого тиску, та таким чином насичували пластину до складу сплаву α -PdHn. Далі витримували в таких умовах доки пластина повернеться в початковий стан і повторно насичували воднем. Від початку подачі водню ($t = 0$ с) за допомогою катетометра і відеокамери Samsung записували зміни стріли прогину зразка крізь кварцове вікно в робочій камері. Отримані відеозаписи потім аналізували в програмі Sony Vegas кадр за кадром, що дозволяє отримати залежність стріли прогину зразка від часу. Помилка вимірювання положення вільного кінця пластини становить $\sim 0,03$ мм.

II. Результати і їх обговорення

Відповідно з поставленим завданням було вивчено при температурі 150 °С вплив початково розчиненого водню на формозмінення паладієвої пластини. На рис. 1 представлено характерні часові залежності формозмінення паладієвої пластини, яку насичували три рази до складу сплаву α -PdHn, де n – концентрацію водню, яку в паладії в трьох дослідях кожен раз збільшували на 0,009 H/Pd. Результати цих експериментів наведені в таблиці 1, де P_{H_2} , МПа – тиск водню в камері; ΔP_{H_2} , МПа – зміна тиску водню; t , с – час напуску водню в камеру; v , МПа/с – швидкість напуску водню; y_{max} – величина максимального формозмінення; Δt_{max} – час

досягнення максимального формозмінення; t^0_{max} – час стабілізації максимального формозмінення; y_{min} – залишкове формозмінення; t_{min} – час, через який зразок виходить у стаціонарний стан; t_d – час додаткової витримки зразка в стаціонарному стані; n – вміст водню в паладії.

На рис. 1 (крива I) наведено експериментальну криву зміни величини стріли вигину пластини в часі при кінцевому тиску водню 0.011 МПа, при насиченні чистого паладію до складу сплаву α -PdH_{0,009}. Як бачимо, формозмінення пластини здійснюється у два часових етапи. На першому етапі пластина швидко вигинається безпосередньо вже в процесі відкриття вентиля на установці при швидкості подачі водню 0,011 МПа/с в робочу камеру. При цьому в момент досягнення заданого тиску $P_{H_2} = 0.011$ МПа ($t = 1$ с) вигин пластини вже сягає експериментально помітної величини. Далі при постійному тиску водню P_{H_2} , зразок продовжував насичуватися воднем і інтенсивно згинатися. Стріла вигину пластини досягає свого максимуму $y_{max} = 1,22$ мм через проміжок часу $\Delta t_{max} = 16$ с від початку подачі водню. Після досягнення максимального вигину (ділянка 1, точка f), тобто на початку другого етапу пластина спочатку протягом 6 с (рис. 1, ділянка 1, інтервал f-g; табл. 1, колонка 10) «утримувала» максимальний вигин. На другому, більш тривалому етапі, ніж перший пластина стала повільно випрямлятися, що свідчило про поступове зменшення напружень у зразку в результаті вирівнювання градієнта концентрації водню по перетину пластини. Через 1170 с від початку експерименту було досягнуто стаціонарного стану ($y_{min} = 0,08$ мм), яке в подальшому на протязі

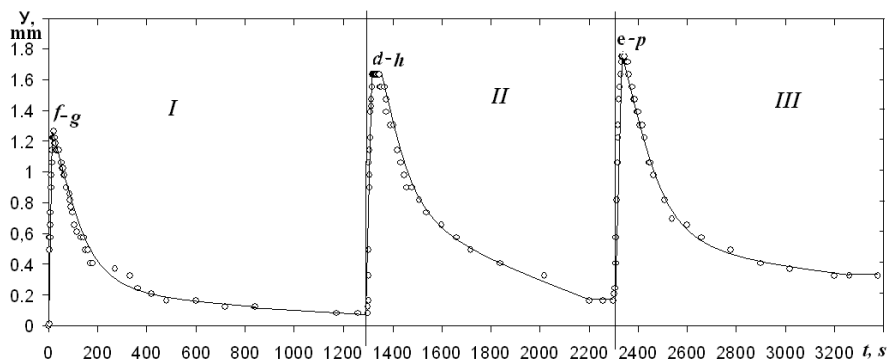


Рис. 1. Часова залежність формозмінення паладієвої пластини при 150 °С при насиченні чистого паладію (I) і сплавів: α -PdH_{0,009} (II); α -PdH_{0,018} (III) при збільшенні концентрації водню на $\Delta n = 0,009$ H/Pd.

Таблиця 1

Вплив концентрації водню в паладії на характеристики формозмінення пластини

№	матеріал	P_{H_2} , МПа	ΔP_{H_2} , МПа	n , H/Pd	t , с	$v \times 10^3$, МПа/с	y_{max} , мм	Δt_{max} , с	t^0_{max} , с	y_{min} , мм	Δt_{min} , с	Δt_d , с
1	Pd	0	0,011	0,009	1	11,2	1,22	16	6	0,08	1170	120
2	α -Pd H _{0,009}	0,036	0,025	0,018	3,5	6,5	1,63	18	20	0,16	900	100
3	α -Pd H _{0,018}	0,063	0,027	0,027	4	6,7	1,75	34	9	0,32	900	120

350 с до завершення експерименту залишалося незмінним. Підкреслимо, що y_{\min} становить приблизно 6,5 % від величини максимального вигину $y_{\max} = 1,22$ мм.

У другій частині експерименту (ділянка II) за наведеною вище методикою насичували сплав α -PdH_{0,009} до складу сплаву α -PdH_{0,018}, коли тиск водню в робочій камері установки ВВУ-4 було збільшено від 0.011 МПа до 0.036 МПа при швидкості подачі водню $6,5 \times 10^{-3}$ МПа/с. Збільшення тиску водню не призвело до істотної зміни кінетики формозмінення пластини, як на першому, так і другому етапі її насичення воднем. Вигин пластини на першому етапі розвивався, як і при насиченні пластини з чистого паладію рис. 1 (ділянка I). Після виконання напуску вигин продовжував збільшуватися і через 17 с від початку подачі водню в камеру був досягнутий більший максимальний вигин пластини: $y_{\max} = 1,63$ мм (відзначений точкою d на ділянці 2), ніж у першому експерименті. Другий етап почався з того що максимальний вигин утримувався протягом 20 с (рис. 1, інтервал d–h) і далі пластина почала розпрямлятися. Час досягнення кінцевого стаціонарного вигину пластини ($y_{\min} = 0,16$ мм) склав 900 с, і на протязі додаткової витримки 100 с, не змінювався.

Під час третього напуску насичували сплав α -PdH_{0,018} до складу сплаву α -PdH_{0,027} і тиск водню в робочій камері установки ВВУ-4 підняли від 0,036 МПа до 0,063 МПа за 4 с. Його результати представлені на рис. 1, ділянка 3. Швидкість росту тиску водню в цьому експерименті була аналогічна, як і в другому експерименті і становила $6,7 \times 10^{-3}$ МПа/с. Перший етап насичення воднем, коли пластина досягає максимального вигину $y_{\max} = 1,75$ мм (відзначений точкою e на ділянці 3), склав 34 с, і виявився довшим, ніж у першому та другому експерименті. Однак на початку другого етапу час «утримання» максимального вигину став менше (рис. 1, інтервал e–p) і склав 9 с, а через 900 с після початку напуску водню зразок досяг кінцевого стаціонарного стану і вигин пластини склав ($y_{\min} = 0,32$ мм). Після витримки протягом 120 с зразок знаходився в одному положенні.

В наведених вище експериментальних умовах максимальний вигин пластини визначається, згідно розробленої нами феноменологічної моделі [5], параметрами шару градієнтного самокалізованого пружно напруженого, когерентного сплаву α -PdHn (шар 1) завтовшки (h) і подовженням (Δl), який сформувався до цього моменту [5]. Фактор товщини шару (h) сплаву α -PdHn в момент досягнення y_{\max} визначається коефіцієнтом дифузії водню в паладії, який при $T = \text{const}$ є постійним. Подовження (Δl) шару 1 градієнтного сплаву α -PdHn визначається середнім вмістом у ньому водню (n) при даних P_{H_2} і T в момент досягнення пластиною максимального вигину.

Отже, можна вважати, що концентрація водню в шарі 1 в момент досягнення пластиною максимального вигину цілком порівнянна з величиною рівноважної розчинності водню в паладії

($n \approx n_0$). Однак зростання шару 1 (α -PdHn) в цей момент припиняється (гальмується) через встановлення термо-баро-пружно-дифузійної (ТБУД) рівноваги і утримується протягом 6 - 20 с (див. рис. 1, ділянка I, II, III, наявність плато). Цей макроскопічний прояв ТБУД-рівноваги є рівновага між пружно зжатым шаром 1 і пружно розтягнутим шаром 2 максимально вигнутої пластини. Необхідно відзначити і той факт, що збільшення вмісту водню на $\Delta n = 0.009$ H / Pd в паладії при кожному напуску водню призводить до зменшення тривалості ТБУД-рівноваги (рис.1, I–інтервал f-g; II–інтервал d-h; III–інтервал e-p). В результаті шар 2 (паладій) починає досить повільно дифузійно насичуватися воднем з ефективним коефіцієнтом дифузії водню, що є багато меншим істинного коефіцієнта дифузії водню в паладії ($D^* \ll D$) і, як показують експерименти рис. 1 (ділянки I, II, III), пластина поступово розпрямляється з дуже малою швидкістю (багато меншій швидкості вигину пластини) через «роботу» сильного ТБУД-гальмування ($D^* \ll D$) та реалізації тимчасових ТБУД-рівноваг між пружно зжатыми і пружно розтягнутими шарами пластини [1]. Про це свідчить безліч майданчиків на рис. 1 (ділянка I), на яких величина вигину змінюється з часом дуже повільно.

В результаті, як ми бачимо з експериментальної частини роботи, розпрямлення пластини здійснюється до вельми високого ступеню зворотності. Після досягнення стаціонарного стану пластина зазвичай витримувалась у водні протягом додаткового часу (≈ 300 с). Однак це не призводило до помітного зменшення залишкового стаціонарного формозмінення (див. рис. 1), внаслідок встановлення квазістаціонарної ТБУД-рівноваги [1, 7] між неоднорідним концентраційним полем водню і полем залишкових пружних ВК– напружень.

Наявність деякого стаціонарного, залишкового вигину на стадії насичення пластини воднем (табл. 1, колонка 11) ми не пов'язуємо з необоротною пластичною деформацією [3]. В роботі [3] показано, що досліджувана паладієва пластина при механічному навантаженні до стріли вигину $y_{\max} = 3 \div 3,5$ мм зазнає вигини гарантовано в межах пружних властивостей чистого паладію. Вигини в даній роботі не перевищували 1,75 мм, тому можна вважати, що в умовах наших експериментів пластина не зазнала пластичної деформації, і внутрішні ВК–напруження не перевищують пружних характеристик паладію і ВГ–сплаву α -PdHn.

Отже, в роботі експериментально показано, що при додатковому насичення пластини зі сплаву α -PdHn до малих рівноважних концентрацій водню в паладії (у нашому випадку до $n \leq 0,03$ H/Pd) вихідний вміст водню в пластині впливає на величину максимального вигину, час досягнення максимуму, на кінетику розпрямлення пластини. Однак формозмінення пластини є практично повністю зворотним, хоча величина залишкового формозмінення збільшується.

Подальше поглиблення розуміння фізичних особливостей однобічного проникнення водню в

паладієву пластину, що зазнає формозмінення, вимагає систематичної теоретичної та експериментальної розробки, при більш високих тисках водню та температурах для вдосконалення технологій експлуатації датчиків в середовищах, що містять водень.

Висновки

1. Експериментально вивчено формозмінення консольно закріпленої паладієвої пластини розмірами $68 \times 5,5 \times 0,27$ мм (робоча довжина пластини 60 мм) при її однобічному насиченні воднем при температурі 150°C і збільшенні концентрації водню в паладії на $\Delta p = 0,009$ Н/Рd при насиченні чистого паладію і сплавів: α -PdH_{0,009}; α -PdH_{0,018}. Підтверджено, що формозміну пластини розвивається в два етапи.
2. Експериментально встановлено, що початковий вміст водню в паладії впливає на величину

максимального вигину, час досягнення максимуму, на кінетику розпрямлення пластини і величину залишкового стаціонарного формозмінення.

3. Експериментальні результати роботи підтверджують фізичну обґрунтованість феноменологічної моделі явища індукованого воднем формозмінення паладієвої пластини, коли в момент досягнення пластиною максимального вигину, його ріст гальмується внаслідок встановлення термо-баро-пружно-дифузійної рівноваги і утримується протягом $6 \div 20$ с.

Автор висловлює подяку доценту М.В. Гольцової за допомогу в проведенні експерименту та здійснення відеозапису експерименту.

Любименко О.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики та промислової теплоенергетики.

- [1] Progrecc in Hydrogen Treatment of Materialc, edited by V.A. Goltcov. (Donetck Coral Gablec: Kacciopeya Ltd, 2001).
- [2] Vodorod v metallah, red. G. Alefel'd i I. Fë'l'kl'; per c angl. (Mir, Mockva, 1981).
- [3] M.V.Gol'cova, E.N.Lyubimenko, Fizika metallov i metallovedenie 112(4), 393 (2011).
- [4] M.V.Gol'cova, E.N.Lyubimenko, Fizika metallov i metallovedenie 113(2), 162 (2012).
- [5] M.V.Gol'cova, E.N.Lyubimenko, Fizika metallov i metallovedenie 113(11), 1073 (2012).
- [6] V. A. Gol'tcov, E. N. Lyubimenko, ZH. L. Gluhova, Fiziko-himicheckaia mehanika materialov 45(5), 55 (2009).
- [7] G.I.Žirov, M.V.Gol'cova, Fizika metallov i metallovedenie 94(1), 70 (2002).

E.N. Lyubimenko

Experimental Invectigation of the Behavior of Palladium Plate With Additional Caturated with Hydrogen at 150°C

Donetck National Technical Univercity, pl. Chybankova, 2., Kracnoarmejsk, 85300, Ukraine, E-mail: Lyubimenko@inbox.ru

Researched experimentally were impactc of the hydrogen initial content on the palladium plate form-changing upon one-cide additional caturation with hydrogen to the alloy composition α -PdHn at 150°C . The experimentc chowed, that form-changing plate developc in two ctagec. At a first ctage the plate quickly reachec the maximum bending. And at a cecond, cignificantly longer one, the plate ctraightenc almoct completely revercibly. It wac found that hydrogen contained initially in palladium impactc on the value of the maximum bending, on the time to achieve maximum bending, on the kineticc and magnitudc of the recidual ctationary form-changing. The phycical nature of the ectablshed experimental lawc wac analyzed.

Keywordc: palladium - hydrogen cyctem, hydrogen concentration ctreccec, temporary gradient alloyc, diffucion, colubility.

Г.А. Пашенко, М.Ю. Кравецький, О.В. Фомін

Особливості полірування пластин GaAs хіміко-динамічним та безконтактним хіміко-механічним методами

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, 03028, Україна, e-mail: ipsfomin@ukr.net*

Проведене порівняльне дослідження двох методів хімічного полірування підкладок GaAs при застосуванні однакового травника $\text{Br}_2 + \text{HBr}$; порівнювались швидкості травлення й морфології поверхні. Виявлено, що при хіміко-динамічному поліруванні зразків GaAs(111)В утворюються численні ямки травлення, які, однак, на поверхні, обробленій методом безконтактного хіміко-механічного полірування не виявляються. Крім того, останній метод, в порівнянні з методом хіміко-динамічного полірування, дозволяє значно підвищити швидкість травлення: тобто, залежно від методу полірування той самий травник поводить, як селективний або як поліруючий. На основі розробленої моделі травлення поверхні підкладки поблизу виходу дислокації проведено моделювання процесу утворення дислокаційної ямки травлення при поліруванні підкладок обома вищевказаними методами. Результати моделювання узгоджуються із припущенням про два конкуруючих механізми травлення GaAs у в травнику $\text{Br}_2 + \text{HBr}$.

Ключові слова: підкладка, хіміко-динамічне полірування, хіміко-механічне полірування.

Стаття постуила до редакції 25.10.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

Стан поверхні напівпровідникової пластини-підкладки істотним чином впливає на роботу виготовлених напівпровідникових приладів, тому важливо знати дефектність поверхні та її морфологію після кожного етапу обробки (різання, поліровка) в технологічній карті переділу зливка. Вирішальне значення на стан поверхні мають використовувані методи полірування на фінішних стадіях обробки підкладки, що, окрім глибини порушеного поверхневого шару, визначають її морфологічні характеристики - планарність і шорсткість. Нами проведено порівняльне дослідження швидкості травлення та мікрорельєфу поверхні пластин на фінішній стадії виготовлення підкладок GaAs операціями хіміко-динамічного і хіміко-механічного полірування.

I. Методика експерименту

У роботі використовували пластини GaAs n - і p -типу провідності, які з допомогою різання дротом, шаржованим абразивом М30, вирізувались із злиwkів марки АГЧП-1 і АГЧЦ-2 в кристалографічних напрямках [111] і [100], а також пластини низькоомного n - GaAs(111). Після вирізування

проводилося шліфування пластин водною суспензією порошку МП-3 для видалення шару структурних порушень, обумовлених механічною дією різального інструменту та для отримання вихідних пластин необхідної товщини, площинності і плоскопаралельності. Товщина знятого шліфуванням шару на усіх типах використовуваних в експерименті пластин складала не менше 100 мкм, що гарантовано достатньо для видалення порушеного шару, утвореного після розрізання [1, 2].

Після промивання і знежирення в толуолі та ізопропиловому спирті проводилося хіміко-динамічне полірування (ХДП) пластин, змонтованих на диску, що обертався в горизонтальній площині, або їх безконтактне хіміко-механічне полірування (БХМП), в 2 % розчині Br_2 в HBr . Лінійна швидкість руху пластин в обох випадках складала 9 – 10 см/с.

II. Результати дослідження.

Швидкість травлення і товщини знятого з поверхні шару матеріалу для різного типу пластин представлені в таблиці 1. З таблиці видно, що у вказаному складі травника швидкості полірування поверхонь, орієнтованих в різних площинах, близькі, за винятком зразків n -GaAs(111)А, проте простежується залежність від кристалографічного

напряму поверхні $\{V(111)B > V(100) > V(111)A\}$, GaAs однакової орієнтації після ХДП не

Таблиця 1

Швидкість травлення пластин GaAs різних марок і кристалографічних напрямів при хіміко-динамічному поліруванні (ХДП).

Марка GaAs	Кристалографічний напрямок	Швидкість полірування ХДП, мкм/хв	Товщина стравленого шару, мкм
АГЧП-2	n- GaAs(111)A	0,3	12
АГЧП-2	n- GaAs(111)B	3,5-4	60
	n- GaAs(111)B (н/ом)	3.8-4,2	40
АГЧП-2	n- GaAs(100)	2,8-3,2	50
АГЧП-1	p- GaAs(111)A	0,2	10
АГЧП-1	p- GaAs(111)B	3-3,5	60
АГЧП-1	p- GaAs(100)	2,5-3	50

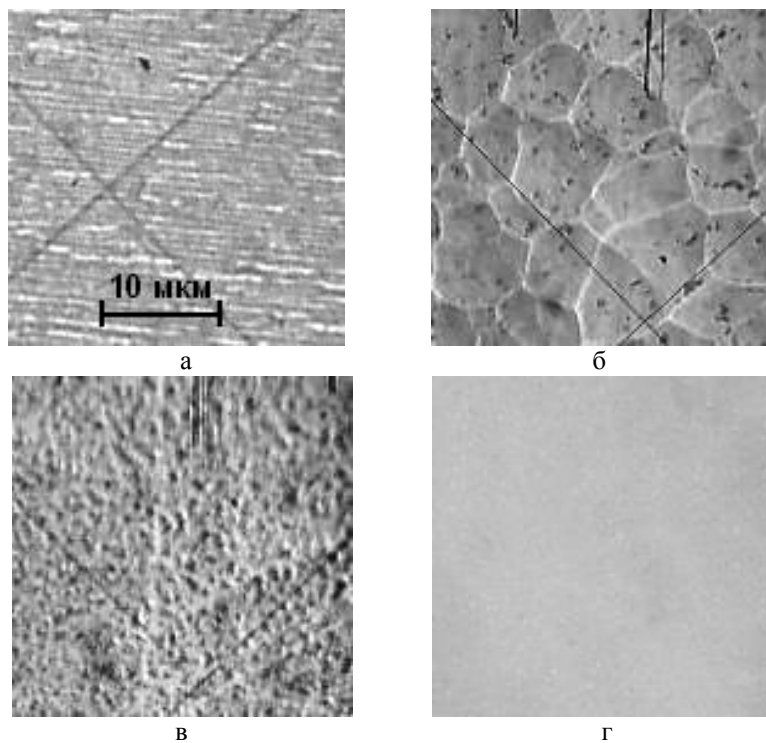


Рис. 1. Структура поверхні пластин GaAs після ХДП в 2% розчині Br₂ в НВг: а – поверхня (100); б – поверхня 111) сторона А; в – поверхня (111) сторона В; г - після БХМП, поверхня (111), сторона В.

типу провідності ($V_nGaAs > V_pGaAs$) і питомого опору матеріалу.

Подібна слабка залежність швидкості травлення від орієнтації підкладок, типу і величини провідності при хіміко-динамічному поліруванні спостерігається і для елементарних напівпровідників Si і Ge [3]; істотна відмінність швидкості травлення сторін А і В підкладки на площині (111) є особливістю бінарних сполук і пояснюється відмінністю в характері хімічних зв'язків поверхневих атомів [4]. Для успішного і якісного полірування поверхні(111)А в GaAs використовують додаткове прийом: наприклад, інтенсивне перемішування поліруючого травника [5], чи полірування у бром-метаноловому травнику зі змістом Br₂ від 0,005 до 0,05 % [3].

Морфологія поверхні виготовлених підкладок досліджувалася за допомогою мікроскопа МІІ-4. Відмінностей в морфології поверхонь пластин n- і p-

спостерігалось, а на поверхнях (111)В, (111)А і (100) утворювалися структури різного характеру. Для підкладок GaAs(100) на обох сторонах утворювалася структура, що складається з канавок, які суцільно покривають поверхню і спрямованих строго в один бік (рис. 1,а), причому напрям канавок на різних сторонах обробленого зразка взаємно перпендикулярний. Поверхні підкладок (111)А були матові з мозаїчною структурою (рис. 1,б), яка стає більше рельєфною зі збільшенням часу хіміко-динамічного полірування. При поліруванні сторони (111)В утворюється дзеркальна поверхня, на якій, проте, під мікроскопом видно сукупність ямок травлення, досить рівномірно розподілених по поверхні (рис. 1,в).

Структури поверхонь, аналогічних приведеним на рис. 1, також були отримані при хіміко-динамічному поліруванні відповідних поверхонь

GaAs і в інших галогеновмістних травниках (розчинах, що містять HF або HI).

Слід зазначити, що після ХДП, отриманий в наших дослідах мікрорельєф поверхні, що представляє сукупність ямок травлення, зберігається навіть після сполірування поверхневого шару (див. табл. 1), величина якого набагато перевищує глибину дефектного шару (рівну 10 - 13 мкм при шліфуванні абразивом з розміром зерна 3 мкм [1, 2]). Очевидно, що це може відбуватися, якщо при поліруванні швидкість травлення дна ямки більше швидкості травлення поверхні підкладки поза ямкою травлення.

На відміну від підкладок, виготовлених методом ХДП, на поверхні підкладок GaAs(111)B, що виготовлялись методом хіміко-механічного безабразивного безконтактного полірування (БХМП [6, 7]), ямки травлення не спостерігалися (рис. 1,г).

Суть методу хіміко-механічного безабразивного безконтактного полірування полягає в наступному. Пластина напівпровідника монтується в спеціальну касету і встановлюється на полірувальник, що обертається із швидкістю U , на поверхню якого безперервно подається поліруючий розчин. Сила флотації, що виникає при цьому і залежить від швидкості обертання, піднімає касету зі зразком над поверхнею полірувальника, і таким чином між поверхнями пластини і полірувальника виникає проміжок, товщиною δ , заповнений травильною рідиною, що виключає механічний контакт оброблюваної пластини з поверхнею полірувальника. Швидкість обертання полірувальника складала 8-10 см /с, тобто дорівнювала швидкості обертання зразка при хіміко-динамічному поліруванні. Технологічною рідиною для полірування використовувався той же 2 % розчин Vr_2 в NBr . Було встановлено, що за цих умов полірування величина проміжку травника складає 8 - 15 мкм, а швидкість розчинення поверхні дорівнює 10 - 11 мкм/хв, що у декілька разів більше швидкості травлення при хіміко-динамічному поліруванні.

Той факт, що після БХМП поверхні пластин, на відміну від полірування їх ХДП, ямки травлення не спостерігалися, говорить про те, що травник, який при хіміко-динамічному поліруванні пластин поводить як селективний, при безконтактному хіміко-механічному поліруванні поводить, як поліруючий.

III. Побудова моделі та обговорення результатів.

Відомо [8], що селективні властивості травника обумовлені високими енергіями активації реакції розчинення, тоді як поліруючі властивості проявляються при низьких енергіях активації. Ми припускаємо, що пониження енергії активації при безабразивному хіміко-механічному поліруванні зразків пов'язане зі збільшенням, в порівнянні з використанням хіміко-динамічного методу, концентрації активної компоненти травника на

поверхні реакції. Для безконтактного хіміко-механічного полірування характерний високий градієнт концентрації активної компоненти травника внаслідок малої величини δ заповненого травником проміжку між поверхнями напівпровідника і полірувальника. Саме тому швидкість розчинення матеріалу, пропорційна щільності дифузійного потоку молекул активної компоненти травника, а значить і концентрація активної компоненти C_s на поверхні напівпровідника, при безконтактному хіміко-механічному поліруванні зазвичай у декілька разів більше, ніж при хіміко-динамічному поліруванні в розчині травника рівної концентрації C_0 .

Можна припустити, що розчинення матеріалу відбувається двома шляхами - в результаті реакції першого, або другого порядку. При цьому енергія активації реакції другого порядку передбачається істотно меншою, ніж енергія активації реакції першого порядку. Якщо ці припущення справедливі, то характер процесу травлення повинен залежати від величини C_s : при малих її значеннях переважає реакція першого порядку, а при великих - другого порядку.

На основі цього припущення, була розроблена "квазітривимірна" модель розчинення кристалічного матеріалу поблизу виходу дислокації на поверхню. Згідно цієї моделі, поверхня кристала нескінченна

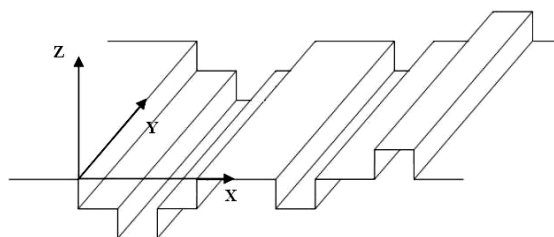


Рис. 2. «Квазітривимірна» модель травлення.

уздовж осі Y і паралельна їй (рис. 2).

У моделі враховувалася відмінність енергії зв'язку окремих атомів кристалічної решітки з їх оточенням залежно від їх розташування відносно морфологічних дефектів поверхні. Всього було розглянуто 9 різних варіантів розташування атома відносно дефектів поверхні, з них 3 - у безпосередній близькості від дислокації. Кожен з цих варіантів розташування атома характеризувався індивідуальним числом n_i , що набуває значення від 5 до 12, залежно від кількості атомів в його найближчому оточенні. Це число разом з коефіцієнтами пропорційності b_1 і b_2 ($b_1 > b_2$) визначає енергію активації реакції травлення $E_a = b_i n_i$, що входить у формулу Ареніуса:

$$p = A \exp(-b_i n_i / kT) \quad (1)$$

де p - вірогідність хімічної взаємодії молекули травника з атомом кристалічної решітки.

За допомогою формули (1) розраховувалася вірогідність хімічної реакції, яка тим вище, чим менше величини b_1 , b_2 і n_i , і чим більше температура T . Концентрація активної компоненти травника на поверхні кристала задавалася в діапазоні від 0,5 % до

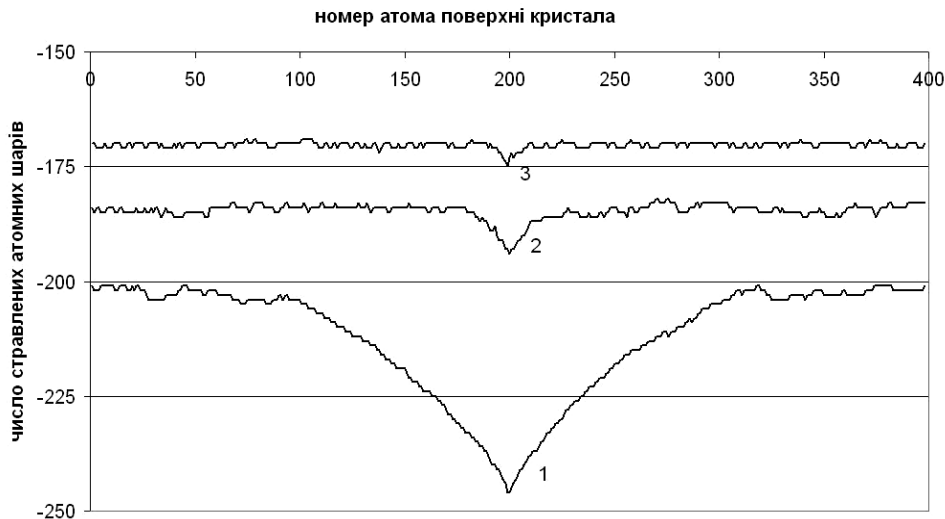


Рис. 3. Розрахункові профілі дислокаційних ямок травлення: 1 - при низькій концентрації активної компоненти травника на поверхні, 2 - при високій концентрації, 3 - при високій концентрації і меншою дифузійною довжиною для молекул травника в порівнянні з профілями 1 і 2.

25 % (від 1 до 100 молекул активної компоненти травника). Номер атома кристала (від 1 до 400) на поверхні, з яким зіткнеться чергова молекула травника, визначався за допомогою генератора випадкових чисел. Коефіцієнт b_1 для розрахунку вірогідності реакції з високою енергією активації застосовувався тоді, коли місце "вибраного" атома кристала було вільне від молекули травника. Якщо ж на цьому місці вже знаходилася молекула травника, то використовувався коефіцієнт b_2 для розрахунку вірогідності реакції з низькою енергією активації. Таким чином, вірогідність актів реакції з низькою енергією активації збільшується із зростанням концентрації активної компоненти на поверхні.

На рис. 3 представлені розрахункові стаціонарні профілі ділянки поверхні кристала при низькій (1) і високій (2) концентрації активної компоненти травника C_S . Стаціонарний розмір ямки травлення, утворюваної в місці виходу дислокації на поверхню, розраховувався по дифузійній теорії Бома-Клебера [8], згідно якої ріст ямки припиняється, коли щільність дифузійних потоків до дна ямки і до поверхні за межами ямки вирівнюються внаслідок збільшення дифузійної довжини L активної компоненти травника до дна ямки. Як видно з рис. 3, при збільшенні поверхневої концентрації активної компоненти травника C_S розмір ямки травлення зменшується. При цьому для коефіцієнта b_2 існує критична величина, нижче якої ямка травлення при великих C_S взагалі не утворюється.

Оскільки величина C_S залежить не лише від C_0 , але і від d (чим менше d , тим більше C_S), процес формування профілю (1) при заданій малій величині C_S можна розглядати як моделювання процесу ХДП (велика d), а формування профілів 2 і 3 при великій величині C_S - як моделювання процесу БХМП (мала d). При розрахунку профілю 3 була зменшена також величина L виходячи з того, що дифузійний шар у разі БХМП не може бути більше величини проміжку

травника d (7-15 мкм), тоді як при ХДП товщина шару, в якому відбуваються дифузійні і конвективні процеси, складає 40-50 мкм [9]. Як видно з рис. 3, така зміна величини L призводить до ще більшого зменшення розміру ямки травлення. Таким чином, результати моделювання якісно узгоджуються з даними експериментів, що може свідчити про справедливості запропонованого пояснення відсутності ямок травлення на поверхні, обробленій методом БХМП.

Висновки

В ідентичних травниках (2 % розчин Br_2 в HBr) проведено порівняльне дослідження методів хіміко-динамічного й безконтактного хіміко-механічного полірування на фінішній стадії виготовлення підкладок GaAs(111),(100) n - і p -типу провідності по критеріям швидкості полірування й морфології утвореної поверхні.

При хіміко-динамічному поліруванні зразків (111)А, отримані матові, з мозаїчною структурою поверхні, які стають більш рельєфними зі збільшенням часу полірування; при поліруванні сторони (111)В утворюється дзеркальна поверхня з рівномірно розподіленими фігурами травлення (дислокаційні ямки), проте які не видаляються в процесі тривалого полірування.

Використання методу безконтактного хіміко-механічного полірування дозволяє значно підвищити швидкість полірування, повністю видалити зазначені мікронерівності й одержувати дзеркально-гладкі поверхні підкладок при виборі таких режимів обробки, при яких величина рідинного зазору d порівнянна із глибиною фігур травлення.

В припущенні, що розчинення поверхні підкладки поблизу виходу дислокації відбувається в результаті реакцій першого і другого порядку, причому енергія активації реакції другого порядку

істотно нижче, ніж реакції першого порядку, розроблена "квазітривимірні" модель розчинення.

Показано, що зі збільшенням концентрації активної компоненти на поверхні реакції C_s вклад реакції другого порядку в процес розчинення може стати визначальним і призвести до зміни характеру травлення: при низькій концентрації активної компоненти на поверхні реакції C_s травник є селективним, а при високій – поліруючим.

Співвідношення розрахункових глибин дислокаційних ямок травлення при низькій й високій концентрації травника на поверхні дозволяє припустити, що процес формування профілю при заданій малій величині C_s можна розглядати як

моделювання процесу хіміко-динамічного полірування зразків, а формування профілю при великій величині C_s - як моделювання процесу безконтактного хіміко-механічного полірування. Результати моделювання якісно узгоджуються з експериментальними результатами полірування пластин GaAs методами ХДП і БХМП.

Фомін О.В. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник;

Кравецкий М.Ю. - науковий співробітник;

Пашенко Г.А. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник.

- [1] Ю.М. Литвинов, Ф.Р. Ашимов, Электронная техника, Сер.материалы В.4(189), 51 (1984).
- [2] В.А. Перевозчиков, В.Д. Скупов, Особенности абразивной и химической обработки поверхности полупроводников (Изд-во ННГУ, Нижний Новгород, 1982).
- [3] Б.Д. Луфт, В.А. Перевощиков, Л.Н. Возмилова, И.А. Свердлин, К.Г. Марин, Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников (Радио и связь, Москва, 1982).
- [4] Травление полупроводников. Сб.статей (Мир, Москва, 1965).
- [5] M.V. Sullivan, G.A. Kolb, J. Of Electrochem.Soc. 110(6), 585 (1963).
- [6] Н.Н. Григорьев, М.Ю. Кравецкий, Г.А. Пашенко, С.А. Сыпко, А.В. Фомин, Физ.и хим.обработки материалов 6, 49 (2002).
- [7] Н.Н. Григорьев, М.Ю. Кравецкий, Г.А. Пашенко, С.А. Сыпко, А.В. Фомин, ТКЭА 2, 36 (2003).
- [8] К. Сангвал, Травление кристаллов- теория, эксперимент, применение (Мир, Москва, 1990).
- [9] В.Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика (Физматгиз, Москва, 1959).

G.A. Pashchenko, M.J. Kravetsky, O.V. Fomin

Singularities of Polishing Substrates GaAs by Chemo-Dynamical and Non-Contact Chemo-Mechanical Methods

The comparative investigation of two chemical polishing methods as applied to GaAs substrates is carried out. In both cases the equal etchant Br_2+HBr was used. The comparison of etching rates and of surface morphology is carried out. It is revealed that numerous etching pits arise during chemo-dynamical polishing of GaAs (111) B samples but not arise during non-contact chemo-mechanical polishing of the same samples. Besides, last method allows to raise appreciably etching rate as compared with the method of chemo-dynamical polishing. That is, the same etchant behaves as selective or polishing depending on method of polishing. On the basis of worked out model of substrate surface etching near line defect the simulating of etching pit arising is carried out. The results of simulation are consistent with the idea that there are two competing ways of GaAs etching in the etchant Br_2+HBr .

Keywords: substrate, chemo-dynamical polishing, chemo-mechanical polishing.

І.М. Будзуляк, М.О. Николюк, Б.І. Рачій, В.М. Ващинський,
Н.Я. Іванічок, А.В. Луцась

Електрична стимуляція зарядно-розрядних процесів електрохімічних конденсаторів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: marik.mbudov@yandex.ru*

Дослідження присвячено вивченню впливу електричної стимуляції зарядно-розрядних процесів електрохімічних конденсаторів (ЕК). У якості електродного матеріалу використовували нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ), отриманий шляхом карбонізації фруктових сировини. Обрано модель суперконденсатора та основні параметри режиму експлуатації для даного експерименту. Отримано експериментальні дані, з яких можна зробити висновок, що витримка при робочій напрузі стимуляції покращує ємнісні характеристики ЕК.

Ключові слова: електрохімічний конденсатор, нанопористий вуглецевий матеріал, електрична стимуляція, зарядно-розрядні процеси.

Вступ

Конденсатори відомі своєю вкрай високою питомою густиною енергії і тривалим терміном служби в циклах навантаження, що надає їм велику перевагу у світі аналогової та цифрової електроніки. Для отримання кращих енергетичних властивостей у цілому світі широко досліджуються електрохімічні системи конденсаторного типу – суперконденсатори. Їхні ємнісні характеристики в сотні раз кращі чим у класичних конденсаторах. А також з економічного аспекту, суперконденсатори є вигідними для впровадження у нові пристрої, які є енергетично залежними.

Електрохімічні конденсатори – це конденсатори з органічним або неорганічним електролітом, заряд в яких накопичується в подвійному електричному шарі (ПЕШ) на межі розділу електрод/електроліт, та відрізняються від традиційних конденсаторів тим, що вони мають високу питому густину енергії та заряду і різні матеріальні конфігурації [1].

Нанопористі вуглецеві матеріали (НВМ), виготовлені з прекурсорів кам'яновугільної смоли є промисловим стандартом для ЕК у якості електродного матеріалу. Вони широко використовуються із-за низької вартості і простого способу отримання. НВМ можуть бути отримані шляхом карбонізації і високотемпературного відпалу в інертній атмосфері біомаси. Змінюючи режими карбонізації вихідної сировини, можна впливати на морфологію та структуру отриманого НВМ [2]. Збільшення питомої поверхні матеріалу електрода відіграє велику роль в продуктивності, а саме велика

поверхня електрода та відповідний розподіл пор дозволяє накопичувати більше іонів електроліту. Великі пори і канали в НВМ збільшують доступність і швидкість, з якою іони можуть переміщатися у порах електрода НВМ отримані з біомаси натуральних вихідних матеріалів (деревина, кісточка сливи, абрикоси, сливи, шкарлупа кокоса) володіють великою пористістю, що є властивим природній структурі матеріалу.

Характеристики ЕК значною мірою залежатимуть від розміру частинок НВМ та ступеня контакту між ними [3-7]. У роботі [8] було вивчено вплив структури активованого кісточкового вугілля на електрохімічні властивості ПЕШ у водних розчинах та були отримані високі питомі енергетичні характеристики дослідженого матеріалу в системі прототипу гібридного ЕК. Експериментально встановлено [9], що одним із оптимальних способів отримання вуглецевого електродного матеріалу є карбонізація вихідної сировини рослинного походження у закритій печі в інтервалі температур 320...520 °С і наступна активація гідроксидом калію при температурі 850...920 °С, що дало змогу отримати вуглецевий матеріал з величиною питомої ємності 150...195 Ф/г при величині розрядного струму 50 мА. Тому за основу була використана дана методика виготовлення електродного матеріалу.

Метою роботи було виявити вплив електричної стимуляції на зарядно-розрядні процеси шляхом витримки при постійній номінальній напрузі протягом певного часу та виявити покращення ємнісних характеристик ЕК.

I. Методика експерименту

Електродний матеріал ЕК, отримали із сировини рослинного походження шляхом карбонізації та активації калій гідроксидом. У якості вихідної сировини були сухі абрикосові кісточки, подрібнені до фракції 0,25-1мм, які карбонізували при температурі 400 °С, швидкість нагріву становила 10 °С/хв. Отриманий карбонізований вуглецевий матеріал механічно подрібнювали до фракції 200-250 мкм і змішували з гідроксидом калію та водою у ваговому відношенні 1:1. Дану суміш ретельно перемішували впродовж 1 години, після чого її висушували у термостаті до постійної маси при температурі 90 °С.

Отриманий матеріал поміщали у піч та нагрівали в аргоновій атмосфері до 850-920 °С при швидкості нагріву 10 °С/хв і витримували при такій температурі впродовж 20 хв. Після ізотермічної обробки та охолодження до кімнатної температури, відмивали від лугу в 5 % водному розчині НСІ та дистильованій воді до нейтрального рН. Отримане активоване вугілля сушили при температурі 100 °С до постійної маси. З отриманого матеріалу формувались електроди ЕК, які поміщались у нікелеву сітку та спресовувались у формі ламельок із суміші складом: НВМ:СД=3:1, де НВМ – нанопористий вуглецевий матеріал, СД – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza). Отримані симетричні електроди просочували електролітом 30 % розчином КОН, розділяли сепаратором та поміщали в двохелектродну комірку типорозміру “2525”, після чого герметизували. Номінальне значення напруги ЕК рівне $U=1В$.

Експеримент для дослідження питомих ємнісних характеристик досліджуваних ЕК проводився на модифікованому стандартному блоці живлення при постійних струмах заряду/розряду (20, 50, 100 мА). Електрична стимуляція проводилася шляхом витримки при постійній номінальній напрузі, яка становила максимальну напругу заряду протягом 1, 3, 5 та 10 хв. Отримані експериментальні дані фіксувалися за допомогою універсального багатофункціонального індикатора ІТМ-11 фірми МІКРОЛ та програмного забезпечення МІК-Регістратор. Для визначення питомої ємності на розрядній кривій виділялась лінійна ділянка і розрахунок здійснювався за формулою: $C = 2I\Delta t_p / mU$, де I – заряд/розрядний струм, Δt_p – час розряду, U – різниця потенціалів на кінцях виокремленої ділянки, m – маса НВМ.

II. Результати та їх аналіз

З отриманих експериментальних даних було побудовано заряд-розрядні криві, з яких визначені значення питомої ємності НВМ. На рис. 1. представлено зарядно-розрядні криві ЕК при постійному значенні струму $I = 20мА$.

Зарядно-розрядні криві демонструють лінійну залежність напруги від зарядно-розрядного струму, що характеризує ємнісну поведінку ЕК. Визначено питому ємність при даному значенні постійного

струму розряду, яка становить 110 Ф/г. ЕК володіє достатніми ємнісними характеристиками і є ідеальним для подальших експериментальних досліджень.

Із метою встановленого збільшення ємнісних характеристик ЕК у подальших зарядно-розрядних процесах проводили електричну стимуляцію з витримкою 1, 3, 5 та 10 хв і отримали зарядно-розрядні криві, які представлені на рис. 2.

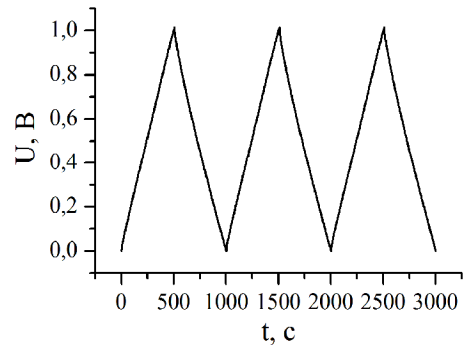


Рис. 1. Зарядно-розрядні криві ЕК при постійному значенні струму $I = 20мА$.

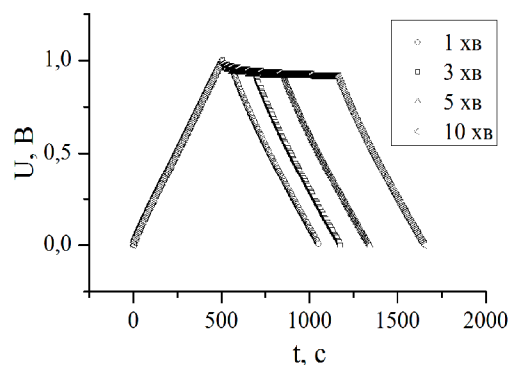


Рис. 2. Зарядно-розрядні криві ЕК при постійному значенні струму $I = 20мА$ та процесі електричної стимуляції з витримкою: $t = 1$ хв; $t = 3$ хв; $t = 5$ хв; $t = 10$ хв.

З отриманих кривих явно видно стрімкий спад напруги при електричній стимуляції, що пов'язане з внутрішнім опором ЕК. Електрична стимуляція представляє собою своєрідну «полічку» на кривій.

З отриманих результатів було встановлено, що при витримці протягом 1, 3 хв. є явне погіршення ємнісних характеристик ЕК. Ймовірно, що при початковій електричній стимуляції іони покидають пористу структуру електродів. А при 5 та 10 хв. відбувається покращення ємнісних характеристик у порівнянні з вихідними процесами заряду/розряду без витримки. Це ймовірно пояснюється тим, що при тривалій витримці під дією електричного поля іони заповнюють вільні та важкодоступні пори на електродах. Таким чином вони заповнюють більшу питому площу поверхні і відповідно зростає питома ємність ЕК.

Після чого було проведено багатократне циклювання заряду/розряду того самого ЕК при постійному струмі $I = 50$ мА. З отриманих заряд/розрядних залежностей вираховували питому ємність ЕК, яка становить 96 Ф/г. Процес електричної

стимуляції для даного значення постійного струму заряду/розряду дає подібні результати з покращенням ємнісних характеристик ЕК, як і у попередньому випадку.

На рис. 3. представлені зарядно-розрядні залежності ЕК при постійному значенні струму $I=50$ мА.

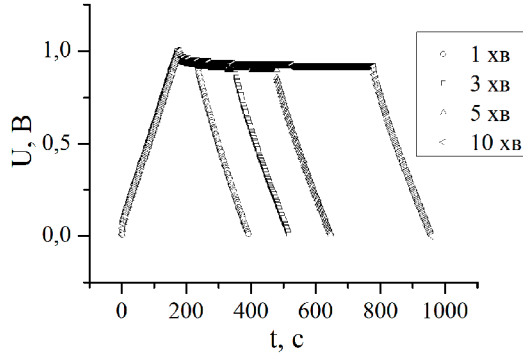


Рис. 3. Зарядно-розрядні криві ЕК при постійному значенні струму $I = 50$ мА та процесі електричної стимуляції з витримкою: $t = 1$ хв; $t = 3$ хв; $t = 5$ хв; $t = 10$ хв.

На рис. 4. представлені зарядно-розрядні криві ЕК при постійному значенні струму $I=100$ мА, де так само є подібність у покращенні ємнісних характеристик, як у попередніх двох випадках.

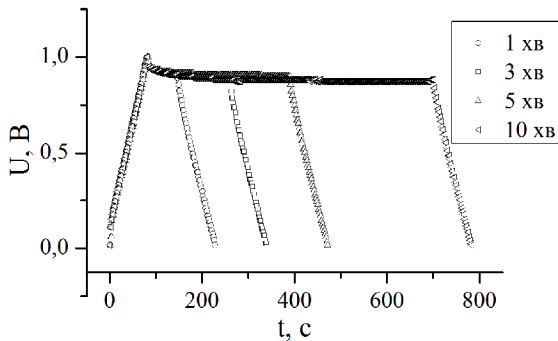


Рис. 4. Зарядно-розрядні криві ЕК при постійному значенні струму $I = 100$ мА при процесі електричної стимуляції з витримкою: $t = 1$ хв; $t = 3$ хв; $t = 5$ хв; $t = 10$ хв.

З отриманих кривих для різних процесів заряду/розряду було визначено час розряду ЕК та за робочою формулою вираховано питому ємність для різних випадків електричної стимуляції. Отримані дані представлено в таблиці 1.

Експериментальні дані показали, що витримка при напрузі $U=1$ В протягом 1-3 хв. призводить до погіршення ємнісних характеристик ЕК, чим при циклічних процесах без витримки. Це було показано при різних значеннях постійного струму заряду/розряду, а отже можна зробити висновок, що є своєрідна закономірність у даних результатах.

Витримка ЕК при напрузі $U=1$ В протягом 5-10 хв. призводить до покращення його енергетичних характеристик, а саме зростання питомої ємності ЕС на 10% при $I=20$ мА; на 7% при $I=50$ мА; на 27% при $I=100$ мА.

Таблиця 1

Час витримки	t_p, c (при $I=20$ мА)	$C, \Phi/g$	t_p, c (при $I=50$ мА)	$C, \Phi/g$	t_p, c (при $I=100$ мА)	$C, \Phi/g$
0	504	110	168	96	81	95
1 хв	488	106	150	86	78	92
3 хв	492	107	166	95	80	94
5 хв	549	120	172	99	91	107
10 хв	550	120	180	103	103	121

Висновки

На основі аналізу отриманих результатів встановлено, що електрична стимуляція зарядно-розрядних процесів впливає на ємнісні характеристики електрохімічних конденсаторів.

Згідно експериментальних даних показано зростання питомої ємності до 30% під дією електричної стимуляції у порівнянні з стандартними зарядно-розрядними процесами.

Даний експеримент показав актуальність дослідження методу електричної стимуляції для електрохімічних конденсаторів та дає змогу покращувати їх енергетичні характеристики при процесі експлуатації. Також відкриває нові можливості для експериментальних досліджень у галузі накопичення і зберігання електричної енергії.

Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Николюк М.О. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, ст. науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Ващинський В.М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Іванічок Н.Я. – провідний інженер навчально-наукової лабораторії вуглецевих наноматеріалів для суперконденсаторів;

Луцась А.В. – доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] B. E Conway. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications (Kluwer Academic / Plenum Publ., N. Y. 698 p., 1999).
- [2] B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, M.M. Kuzyshyn, B.I. Rachiy, R.A. Zatorskyi, R.P. Lisovskyi, V.I. Mandziuk. Zhurnal nano- ta electronnoyi fiziku, 5(3), 3049 (2013).
- [3] Shi H. // Electrochim. Acta. – 1996. – Vol. 41. – P. 1633.
- [4] Gryglewicz G., Machnikowski J., Lorenc-Grabowska E., Lota G., Frackowiak E. // Electrochim. Acta. –2005. – Vol. 50. – P. 1197.
- [5] Endo M., Takeda T., Kim Y.J., Koshiba K., Ishii K. // Carbon Science. – 2001. – Vol. 1. – P. 117.
- [6] Belyakov A.I., Brintsev A.M., Khodyrevskaya N. // Proc. 14–th International Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices. Deerfield Beach (USA). – 2004. – P. 84.
- [7] Bahmatyuk B.P., Venhrnyy B.Ya., Shvec R.Ya. // Visnuk nacionalnogo universitetu “Lvivska politechnika”. – 2006. – № 558: Elektronika. – С. 29–35.
- [8] Bakhmatyuk B.P., Venhrnyy B.Ya., Grygorchak I.I., Micov M.M. // J. of Power Sources, 180 (2008) 890–895.
- [9] B.I. Rachiy, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, V.M. Vashchynsky, R.P. Lisovskyi, V.I. Mandziuk. Zhurnal nano- ta electronnoyi fiziku, 6(4), 04031(6cc) (2014).

I.M. Budzulyak, M.O. Nykoliuk, B.I. Rachiy, V.M. Vashchynsky,
N.Ya. Ivanichok, A.V. Lutsas

Electric Stimulation of Charge-Discharge Processes of Electrochemical Capacitors

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: marik.mbudoy@yandex.ua*

The research is devoted to study the impact of charge-discharge processes in electrochemical capacitors. Nanoporous carbon material was used like electrode material, which was gotten through carbonization of raw plant material. The supercapacitor model and main mode parameters of operation were chosen for this experiment. Experimental data were gotten, where we make the conclusion, that the long-term processing of electric stimulation enhances capacity properties of electrochemical capacitors.

Keywords: electrochemical capacitor, nanoporous carbon material, electric stimulations, charge-discharge processes, capacity.

І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.М. Сачко

Струмоутворюючі процеси в літєвих джерелах струму з композиційним катодом $\text{SiO}_2 - \text{C}$

ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ, 76018, Україна, mandzyuk_vova@ukr.net

У роботі, використовуючи методи гальваностатичного циклювання, циклічної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії, досліджений процес струмоутворення в літєвому джерелі струму (ЛДС) з композиційним катодом $\text{SiO}_2 - 22\% \text{C}$. Встановлено, що при розрядженні джерела в режимі $C/20$ його питома ємність становить $1757 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$. У циклах розрядження/зарядження ЛДС відбувається різкий спад питомої ємності (необоротна ємність після першого циклу перевищує 95%) внаслідок утворення поверхневого твердотілого шару складу (ПТШ) складу LiF та сполуки Li_xSiO_2 , в якій літій при зарядженні джерела не окислюється до йонного стану. З’ясовано, що впровадження в катодний матеріал йонів літію до значення $x = 1,8$ зумовлює зменшення їх коефіцієнта дифузії на 4 порядки ($D_{\text{Li}} = 2,2 \cdot 10^{-14} \div 2,1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{с}$).

Ключові слова: композит $\text{SiO}_2 - \text{C}$, літєве джерело струму, питома ємність, коефіцієнт дифузії.

Стаття поступила до редакції 08.03.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

На сьогоднішній день для енергозабезпечення портативних електронних та електричних пристроїв широко використовуються літєві джерела струму (ЛДС). Порівняно із традиційними гальванічними елементами (нікель-кадмієвими чи нікель-метал-гідридними), ЛДС володіють більшими значеннями густини енергії, робочої напруги, меншим саморозрядом та є надійнішими в експлуатації [1]. Активним електродним матеріалом більшості сучасних ЛДС є графіт, теоретична питома ємність якого становить $372 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ [1]. Подальший прогрес, пов’язаний із розширенням використання портативних електроприладів в побуті, аерокосмічній та військовій техніці, розвитком електромобілебудування ставить вимогу щодо створення ЛДС із значно вищими енергетичними параметрами. Найбільш перспективним електродним матеріалом для ЛДС є кремній, теоретична питома ємність якого складає $4200 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ [2-4]. Проте, як показали подальші дослідження, у процесі електрохімічного впровадження / екстракції йонів літію в електродний матеріал на основі кремнію, останній зазнає значних об’ємних змін (об’єм комірки в перерахунку на один атом кремнію для сполуки $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ більш, ніж у 4 рази перевищує об’єм комірки вихідного матеріалу, тобто спостерігається 400% об’ємне розширення ґратки кремнію), що приводить до розтріскування та руйнування електроду [5, 6]. Для подолання вказаної проблеми зменшували розміри частинок кремнію [7], покращу-

вали електричний контакт між частинками кремнію за рахунок введення струмопровідних добавок (графіту і/або нанорозмірної вуглецевої сажі) в мікро-Si аноди [8], використовували кремнієві нанотрубки [9, 10], нанодротики [11, 12], 3D-пористі частинки кремнію [13, 14]. Інший підхід передбачав застосування композиційних електродних матеріалів, сформованих з неактивної чи активної матриці-“господаря”, в якій дисперговані частинки кремнію. Така матриця діє як амортизатор, що компенсує об’ємні зміни в частинках кремнієвого матеріалу. Використання кремнійвмісних композиційних електродних матеріалів в ЛДС описано у нашій оглядовій роботі [15]. Альтернативними матеріалами, які здатні замінити вуглець у ЛДС, є широко досліджувані в останнє десятиліття оксиди кремнію SiO [16], SiO_x [17] або оксиди кремнію в поєднанні з іншими матеріалами: SiO-Si [18], SiO – метал [19], SiO-C [20-23]. Композиційні електродні матеріали на основі діоксиду кремнію вивчені недостатньо. Нами опубліковані роботи, де теоретично передбачена [24] і експериментально підтверджена можливість інтеркаляції йонів літію в структуру кристалічних [25] і аморфних [26-31] модифікацій кремнезему. У даній роботі ми ставили завдання дослідити процеси струмоутворення в ЛДС з композиційним катодним матеріалом $\text{SiO}_2 - \text{C}$, одержаним на основі наночастинок кремнезему і графенових мікрочастинків.

I. Експеримент

Для одержання катодного композиційного матеріалу $\text{SiO}_2 - \text{C}$ використовували пірогенний кремнезем марки ПК-300 (ТУ У 24.1-055-40-209-003: 2010), в якому первинні частинки мають розмір ~ 9 нм. Вуглецеву складову в композиційному матеріалі отримували термолітичним розкладом D-лактози $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-2293-77). Спочатку D-лактозу розчиняли в дистильованій воді, а після цього в приготівленій розчин замішували аеродисперсний кремнезем. Масове співвідношення між водою та кремнеземом у суспензії становило 5,7:1. Для руйнування агрегованих частинок кремнезему суспензію з розчиною D-лактозою опромінювали впродовж $4 \div 6$ хвилин ультразвуком із частотою $20 \div 24$ кГц та густиною звукової енергії 50 Вт/дм^3 .

Після видалення води шляхом упарювання отриману суміш D-лактози і кремнезему прожарювали за температури карамелізації дисахариду (220°C) впродовж 0,5 год. Цим досягалося хімічне прищеплення молекул D-лактози до гідроксильних груп поверхні кремнезему. Карбонізація дисахариду та утворення кремнезем-вуглецевого матеріалу відбувалася за температури 350°C . Відносна маса вуглецю, що утворюється в результаті піролітичного розкладу D-лактози, становить 40 %. Для збільшення об'єму пор і структурного впорядкування вуглецевої складової композиційний матеріал прожарювали в герметичному керамічному контейнері за температури 900°C впродовж 0,5 год. Керамічні контейнери у вигляді стаканів із кришками виготовлялися гончарним методом із білої алюмосилікатної глини (м. Слов'янськ, Україна). Герметичність між кришкою і циліндричним контейнером досягалася набивкою азбестової нитки в проміжок між внутрішньою поверхнею бортика кришки і зовнішньою кільцевою смужкою стінки контейнера. Обмежений доступ атмосферного кисню крізь пори керамічного контейнера під час прожарювання композиційного матеріалу сприяв термоокиснюючій активації вуглецевої складової.

Вуглець із D-лактози є електропровідним, оскільки його текстура сформована з пластівчастих графенових кристалітів. Більшість з них містить не більше двох графенових листків. Розмір пластівчастих кристалітів становить 1-5 нм, а їх товщина – 0,4 нм.

Максимальна енергетична спроможність ЛДС досягалася при вмісті в композиційному катоді 22 % вуглецевої складової. У результаті термоокиснюючої активації кремнезем-вуглецевої композиції ($\text{SiO}_2 - 22\% \text{ C}$) формується мезопористий матеріал із об'ємом пор $0,72 \text{ см}^3/\text{г}$ та питомою поверхнею $158 \text{ м}^2/\text{г}$. За об'ємом пор у матеріалі домінують мезопори ($0,68 \text{ см}^3/\text{г}$) з розміром 7,5-27 нм. Питома електропровідність катодного композиційного матеріалу $\sim 49 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Робочий електрод виготовлявся із суміші досліджуваного активного матеріалу, струмопровідної добавки (ацетиленової сажі) та зв'язуючого

компоненту (PVDF) у співвідношенні відповідно 75% : 15% : 10%. Дані складники механічним способом перемішувалися для отримання однорідної суміші, потім для досягнення пастоподібної консистенції додавався ацетон і отриману пульпу наносили на сепаратор діаметром 19 мм та підпресували. Протиелектрод такого ж діаметру виготовляли із літєвої фольги шляхом її напресовування на струмовідвід. Після висушування у вакуумній шафі впродовж 6 год електроди просочувалися розчином електроліту і проводилася герметизація елемента. Як електроліт використовували одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію (LiBF_4) в γ -бутиролактоні. Усі операції щодо виготовлення ЛДС проводилися в сухому боксі, осушеному P_2O_5 та заповненому аргонном. Рівноважний електродний потенціал робочого електроду відносно літєвого електроду становив 3,3 В.

Електрохімічне впровадження йонів літію в катодний матеріал відбувалося в гальваностатичному режимі за густин струмів $C/250$, $C/200$, $C/50$ та $C/20$ (для досліджуваного композиту $1C = 5,64 \text{ мА/г}$).

Питома розрядна ємність C_n ЛДС розраховувалася згідно рівняння:

$$C_n = It/m,$$

де I – розрядний струм, t – час розряду, m – маса композиційного матеріалу.

Потенціодинамічні дослідження ЛДС проводилися з використанням амплітудно-частотного аналізатора Autolab/FRA-2 (Голландія) в діапазоні напруг $3,3 \div 0,005 \text{ В}$ за температури 298 К. Швидкість сканування становила 0,5 мВ/с.

Частотна дисперсія комплексного імпедансу досліджувалася в діапазоні $10^{-2} - 10^5$ Гц також з використанням амплітудно-частотного аналізатора. Розрахунок параметрів елементів еквівалентних електричних схем (ЕЕС), що моделюють процес електрохімічного впровадження літію в композит $\text{SiO}_2 - \text{C}$, здійснювався шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля виміряного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого для запропонованої ЕЕС, в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної програми ZView-2.

X-променевою дифрактограму розрядженого катодного матеріалу записували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{Cu K}\alpha$ -випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

II. Результати експерименту та їх обговорення

Гальваностатичні дослідження ЛДС з $\text{SiO}_2 - \text{C}$ катодом засвідчують, що на розрядній кривій $U = f(C_n)$ при невисоких струмах розряду спостерігається достатньо широке плато в діапазоні напруг $2,5 \div 1,5 \text{ В}$ (рис. 1, крива 1). При збільшенні струму розряду відбувається не тільки зменшення питомої розрядної ємності ЛДС (табл. 1), але зміщення даного плато в область менших напруг (рис. 1, крива 2). Значення розрядної ємності C_n на

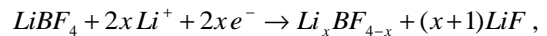
Таблиця 1
Енергетична ємність ЛДС з композиційним катодом $\text{SiO}_2 - \text{C}$ при різних густинах струму розрядження

Режим	Питома ємність C_n , мА·год/г
C/250	3272
C/200	2973
C/50	2143
C/20	1757

першому розряді при всіх величинах струмів залишається достатньо високим (табл. 1). Враховуючи те, що для електродних матеріалів на основі вуглецю (C), кремнію (Si) та оксиду кремнію (SiO) основні електрохімічні процеси, що пов'язані із впровадженням йонів літію в їх структуру, відбуваються при потенціалах, нижчих за 1 В відносно літєвого електроду [32, 33], можна припускати, що для досліджуваного композиційного катоду під час першого розряду мають місце необоротні процеси. Дане припущення

підтверджується заряд-розрядними кривими, приведеними на рис. 2. Згідно цих кривих необоротна ємність після першого циклу заряд-розряду перевищує 95 %. Впродовж наступних 4 циклів величина необоротної ємності зменшується і на 5 циклі досягає значення 28 %, а величина зарядної ємності впродовж цих циклів перевищує 60 мА·год/г.

Існування значної необоротної ємності на першому циклі заряд-розряду підтверджується також результатами потенціодинамічних досліджень (рис. 3). Як видно з цього рисунка, перший розряд ЛДС супроводжується значною втратою зворотної питомої ємності. В деякій мірі це явище зумовлене утворенням на поверхні частинок катодного матеріалу пасивуючого поверхневого твердотілого шару (ПТШ), згідно реакції:



що підтверджується результатами X-променевого дифракційного аналізу (рис. 4).

Впродовж наступних циклів розряду його величина різко зменшується: в діапазоні напруг

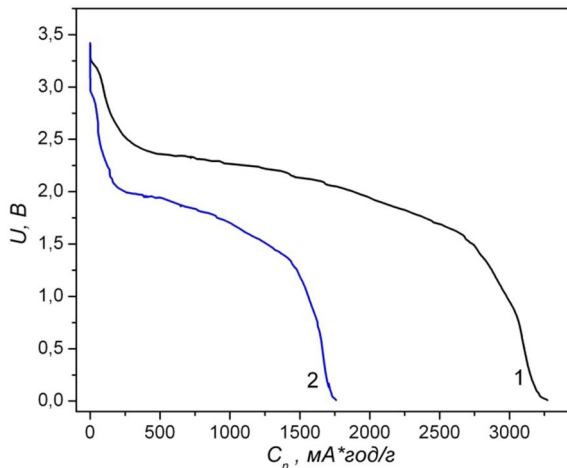


Рис. 1. Розрядження ЛДС із $\text{SiO}_2 - \text{C}$ катодом в режимі C/250 (1) і C/20 (2).

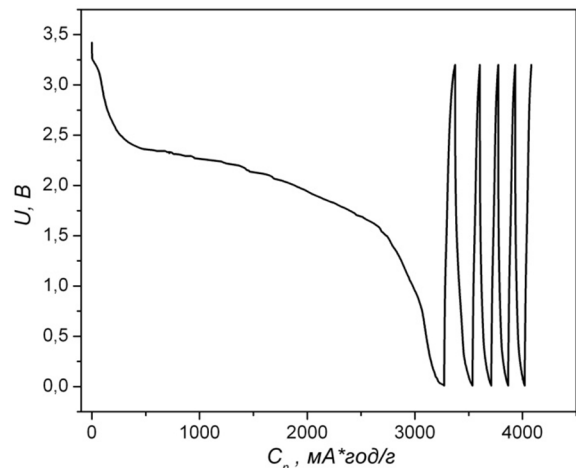


Рис. 2. Заряд-розрядні криві ЛДС із $\text{SiO}_2 - \text{C}$ катодом (режим C/250).

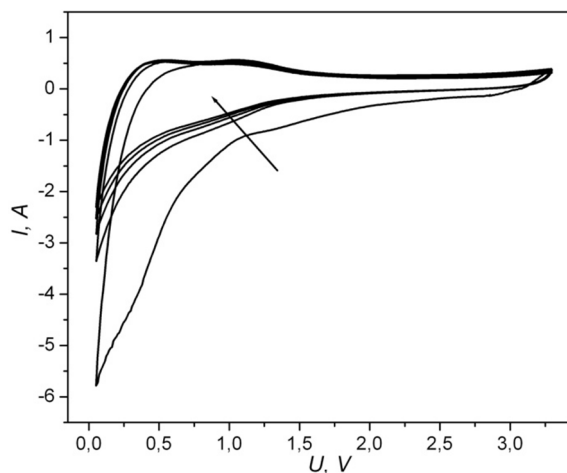


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми ЛДС із $\text{SiO}_2 - \text{C}$ катодом (стрілка вказує напрям зростання номера циклу).

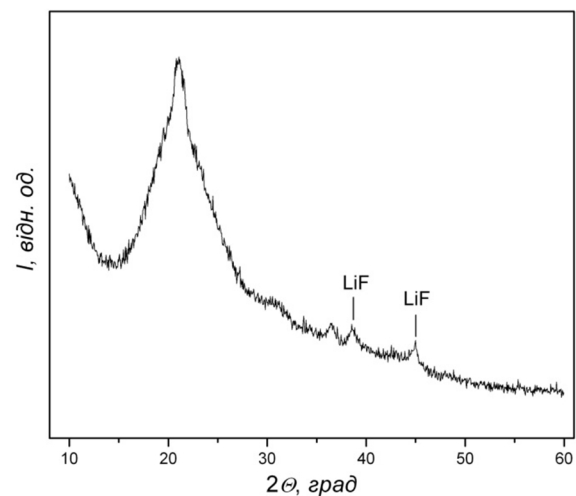
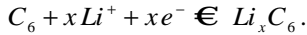
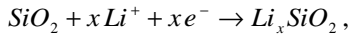


Рис. 4. X-променева дифрактограма композиційного катоду $\text{SiO}_2 - \text{C}$ після першого розрядження.

3,3 ÷ 1,6 В кількість перенесеного заряду залишається незмінною, а при 1,6 ÷ 0,01 В поступово зменшується, повторюючи, в цілому, результати гальваностатичних досліджень. Чітко виражений пік, при напругах менших 0,2 В, пов'язаний з формуванням сполуки Li_xSiO_2 за участю кремнезему та фази Li_xC_6 у вуглецевій матриці:



Аналогічно до результатів гальваностатичного циклювання змінюється величина перенесеного заряду при заряджанні ЛДС: найбільшою вона є при першому заряді, проте надалі залишається практично незмінною, вказуючи на стабілізацію окиснюючих процесів у досліджуваній системі. Слід зауважити, що на зарядних кривих в околі 0,52 В спостерігається незначний за інтенсивністю пік, який може відповідати за екстракцію йонів літію з SiO_2 . Зауважимо, що при дослідженні ЛДС з катодом Si/SiO₂, на циклічних вольтамперограмах подібний максимум спостерігався в околі 0,56 В [18].

Проаналізуємо, які зміни відбуваються в досліджуваній електрохімічній системі під час першого розряду згідно методу спектроскопії електродного імпедансу. Даний метод базується на класичному методі передавальних функцій, згідно якого на вхід досліджуваної системи подається синусоїдальний сигнал малої амплітуди (порядку 5 ÷ 35 мВ), а на виході знімається вивозмінений сигнал [34]. Для опису процесів, що відбуваються при впровадженні йонів літію в електродний матеріал, використовують структурне моделювання. Таке моделювання базується на системному підході, при якому досліджуваний об'єкт розглядається як ЕЕС, що складається з підсистем чи елементів, причому окремі модельні компоненти знаходяться безпосередньо один біля одного, не проникаючи при цьому один в одного. Взаємодія між ними здійснюється через поверхні, що їх розділяють. Базовим критерієм при виборі ЕЕС є цілісний фізичний зміст всіх її структурних елементів при умові оптимальної апроксимації експериментальних годографів імпедансу.

З отриманих результатів слідує, що збільшення ступеня впровадження x йонів літію, яке розраховувалося згідно рівності

$$x = \frac{M I t}{n F m},$$

(n – кількість електронів, що беруть участь в реакції згідно окисно-відновного процесу (для $Li^+ n = 1$), F – стала Фарадея, M і m – молярна маса і маса зразка активного матеріалу відповідно, I – розрядний струм, t – час розряду) не впливає на форму діаграми Найквіста $Z'' = f(Z')$ (рис. 5). Відбувається тільки зростання дійсної та уявної складових опору.

Враховуючи незмінність форми імпедансних кривих, для моделювання електрохімічних процесів в досліджуваній системі у всьому діапазоні значень x нами була вибрана ЕЕС, представлена на рис. 6. У

даній схемі параметр R_{ct} відображає опір електроліту, підвідних контактів та проводів електрохімічної системи. Ланка $CPE_1 \parallel R_1$ відповідає за процес перенесення заряду через межу розділу:

а) електроліт-композит – на початку етапу впровадження йонів літію (x дещо більше за 0);

б) електроліт-композит, електроліт-ПТШ ($0 < x < 0,2$), коли на поверхні електроду починають з'являтися ділянки, покриті ПТШ;

в) електроліт-ПТШ ($x > 0,2$), коли вся поверхня електроду покрита ПТШ.

Оскільки частотне розділення електрохімічних процесів на вказаних межах розділу є утрудненим, так як високо- і середньочастотна ділянки діаграми Найквіста являють собою одне деформоване півколо (рис. 5), тому з метою уникнення неоднозначностей в інтерпретації результатів моделювання параметр R_1 має фізичний зміст сумарного опору перенесення заряду через відповідні межі залежно від значення x . Параметр CPE_1 є елементом постійної фази, який, залежно від значення CPE_p , що входить у вираз для його обчислення ($Z_{CPE} = CPE_T^{-1} \cdot (j\omega)^{-CPE_p}$), може мати різний фізичний зміст. Зокрема, при значенні CPE_{1p} , близькому до 1, даний елемент характеризує емісну поведінку системи, при $CPE_{1p} \sim 0,5$ – дифузійну. Слід відмітити, що фізичний зміст CPE на даний час все ще залишається не до кінця визначеним. У загальному вигляді його розглядають як результат дифузії до поверхні, якій формально приписується дробова розмірність (фрактальна поверхня) [35, 36], або як накопичення заряду безпосередньо на цій поверхні. У такому випадку отримується спотворена ємність. Саме в такій формі CPE -елемент представляється в більшості публікацій. Нерідко ця властивість поверхні ототожнюється з шорсткістю.

Низькочастотна ділянка спектру представлена ланкою $CPE_2 \parallel R_{ct}-CPE_3$, яка характеризує процеси накопичення і перенесення заряду на межі розділу ПТШ-композит та безпосередньо в електродному матеріалі.

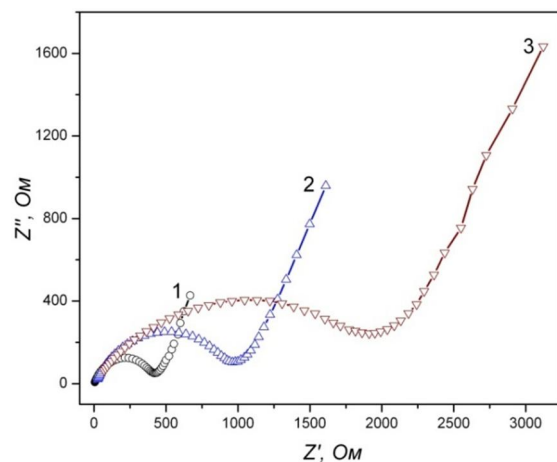


Рис. 5. Діаграми Найквіста ЛДС із $SiO_2 - C$ катодом при ступенях впровадження літію 0,1 (1); 0,6 (2) та 1,8 (3).

Таблиця 2

Параметри ЕЕС, що характеризують процес впровадження йонів літію в композиційний катод $\text{SiO}_2 - \text{C}$

x	R_{el} , Ом	CPE_{1T} , мкФ	CPE_{1P}	R_1 , Ом	CPE_{2T} , мкФ	CPE_{2P}	R_{ct} , Ом	CPE_{3T} , мФ	CPE_{3P}
0,05	2,3	130	0,88	15	50	0,67	130	0,9	0,49
0,1	2,4	120	0,82	26	72	0,69	402	1,2	0,65
0,2	4,8	120	0,67	231	76	0,77	504	10	0,67
0,25	5,3	94	0,68	195	68	0,77	567	8	0,67
0,3	5,2	105	0,67	148	73	0,75	531	7	0,66
0,35	6,3	79	0,65	239	70	0,78	659	7	0,69
0,4	6,7	64	0,65	246	72	0,77	551	7	0,70
0,45	7,4	51	0,67	245	81	0,76	454	7	0,69
0,5	9,9	32	0,68	352	54	0,74	782	5	0,59
0,6	11,6	24	0,65	82	50	0,62	908	5	0,64
0,8	11,1	63	0,62	84	80	0,58	856	5	0,65
1	12,3	114	0,58	202	66	0,62	893	4	0,67
1,4	15,6	27	0,61	327	72	0,57	1255	4	0,60
1,8	13,6	32	0,60	393	45	0,55	1741	3	0,61

Результати моделювання, проведені за наведеною на рис. 6 ЕЕС, представлені в табл. 2. Бачимо що при збільшенні ступеня впровадження x відбувається незначне зростання параметра R_{el} , яке може бути зумовлене так званім ефектом “голодування” електроліту за рахунок зменшення концентрації йонів літію біля катоду. Немонотонної зміни зазнає параметр CPE_{1T} , який на початку процесу впровадження є елементом постійної фази емнісного типу (значення CPE_{1P} рівне 0,88 і 0,82) і відповідає за накопичення заряду на поверхні електроду, а при $x \geq 0,2$ переходить в елемент дифузійного типу ($CPE_{1P} \rightarrow 0,6$), що відповідає за дифузійне перенесення заряду через межу розчину електроліт-ПТШ та через ПТШ. Таку зміну параметра CPE_{1T} можна пов’язати із конкуруючими ефектами наростання ПТШ та його розтріскуванням за рахунок об’ємного розширення електродного матеріалу (насамперед, його складової SiO_2). Внаслідок вказаних ефектів опір R_1 також змінюється немонотонно, проте простежується тенденція до його зростання наприкінці процесу впровадження внаслідок збільшення товщини плівки ПТШ. Серед параметрів, які характеризують поведінку електрохімічної системи в низькочастотній ділянці імпедансного спектру, найбільш помітної зміни зазнає опір стадії перенесення заряду R_{ct} в катодному матеріалі, який характеризує опір проникненню йонів літію з боку вже впроваджених. Його значення зростає більш ніж у 13 разів по відношенню до початкового. Параметр CPE_{3T} є в основному дифузійного типу ($0,49 < CPE_{3P} < 0,7$), тоді як CPE_{2T} , залежно від ступеня впровадження x , має емнісну чи дифузійну поведінку, яка відображає накопичення заряду на межі ПТШ-електрод чи його перенесення

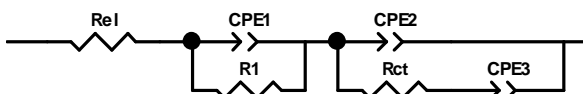


Рис. 6. ЕЕС, що моделює процес впровадження йонів літію в композиційний катод $\text{SiO}_2 - \text{C}$.

через дану межу відповідно.

Для оцінки кінетичних характеристик інтеркаляційного процесу нами була використана методика визначення коефіцієнта електро-стимульованої дифузії йонів літію [37], яка передбачає прикладання до електрохімічної системи змінного електричного поля (10 мВ). Згідно [34] дифузійний імпеданс може бути представлений у формі імпедансу Варбурга Z_w як сума рівних між собою частотно незалежних дійсної та уявної компонент, фазовий зсув між якими близький до 45° :

$$Z_w(j\omega) = s(j\omega)^{-0.5} = s\omega^{-0.5}(1-j),$$

де σ – коефіцієнт Варбурга, j – уявна одиниця, ω – частота.

У ділянці низьких частот процес електрохімічної інтеркаляції описується в термінах напівбезкінечної дифузії. У цьому випадку коефіцієнт дифузії D йонів літію розраховується з рівняння:

$$s = \frac{RT}{n^2 F^2 A c_{Li} \sqrt{2D}},$$

де c_{Li} – молярна концентрація йонів Li^+ , які були перенесені через електроліт і впроваджені в об’єм електродного матеріалу або знаходяться на його поверхні; A – геометрична площа електроду; n – число перенесених електронів; F – число Фарадея; T – абсолютна температура; R – універсальна газова стала.

Коефіцієнт Варбурга σ розраховувався за нахилом лінійної частини залежності $Z' = f(\omega^{-1/2})$ у низькочастотній ділянці спектру (рис. 7).

Аналіз зміни коефіцієнта дифузії D від ступеня впровадження x (рис. 8) свідчить про його монотонний спад. Така поведінка пов’язана із поступовим зростанням молярної концентрації йонів літію в об’ємі електродного матеріалу, внаслідок чого створюються електростатичні обмеження дифузійним процесам. Отримані для досліджуваного композиту значення коефіцієнта дифузії на початкових стадіях впровадження йонів літію є на 2-6 порядків меншими, ніж для вуглецевих матеріалів [38-40], і на 2-4 порядки меншими, ніж для електродних матеріалів на основі кремнію [41-43],

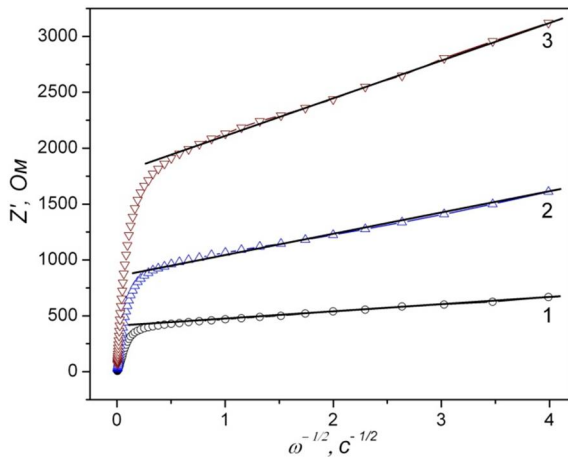


Рис. 7. Залежності $Z' = f(\omega^{-1/2})$ при ступенях впровадження 0,1 (1); 0,6 (2) та 1,8 (3).

що зумовлено аморфним станом кремнезему.

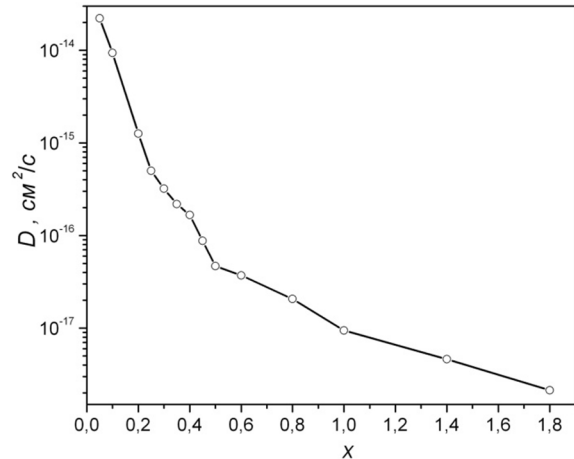


Рис. 8. Залежність коефіцієнта дифузії йонів літію від ступеня впровадження.

Висновки

З'ясований перебіг процесів струмоутворення в ЛДС з композиційним катодом $\text{SiO}_2 - \text{C}$. Встановлено, що питома ємність ЛДС після першого розряду в режимі $C/20$ становить 1757 мА·год/г. При подальшому циклюванні відбувається різкий спад питомої ємності (необоротна ємність після першого циклу перевищує 95 %) за рахунок утворення ПТШ та сполуки Li_xSiO_2 , в якій літій при зарядженні джерела не окиснюється до йонного стану. З'ясовано, що зростання впроваджених в катодний матеріал йонів літію до значення $x = 1,8$ обумовлює зменшення їх коефіцієнта дифузії на 4 порядки.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної і аналітичної хімії;
Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;
Сачко В.М. – аспірант кафедри органічної і аналітичної хімії.

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature 414(6861), 359 (2001).
- [2] R. A. Sharma, R. N. Seefurth, J. Electrochem. Soc. 123(12), 1763 (1976).
- [3] B. A. Boukamp, G. C. Lesh, R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 128(4), 725 (1981).
- [4] C. van der Marel, G. J. B. Vinke, W. van der Lugt, Solid State Commun. 54(11), 917 (1985).
- [5] L. Y. Beaulieu, K. W. Ebermanb, R. L. Turnerb, L. J. Krauseb, J. R. Dahn, Electrochem. Solid State Lett. 4 (9), A137 (2001).
- [6] H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y. J. Mo, N. Pei, Solid State Ionics. 135 (1-4), 181 (2000).
- [7] J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung, S. M. Oh, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (10), A306 (2004).
- [8] W.-R. Liu, Z.-Z. Guo, W.-S. Young, D.-Z. Shein, H.-C. Wu, M.-H. Yang, N.-L. Wu, J. Power Sources. 140 (1), 139 (2005).
- [9] M.-H. Park, M. G. Kim, J. Choo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho, Nano Lett. 9 (11), 3844 (2009).
- [10] T. Song, J. Xia, J.-H. Lee, D. H. Lee, M.-S. Kwon, J.-M. Choi, J. Wu, S. K. Doo, H. Chang, W. I. Park, D. S. Zang, H. Kim, Y. Huang, K.-C. Hwang, J. A. Rogers, U. Park, Nano Lett. 10 (5), 1710 (2010).
- [11] H. Kim, J. Cho, Nano Lett. 8 (11), 3688 (2008).
- [12] L.-F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, Y. Cui, Nano Lett. 9 (1), 491 (2009).
- [13] F. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970).
- [14] H. Kim, B. Han, J. Choo, J. Cho, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (52), 10151 (2008).
- [15] В. І. Мандзюк, В. М. Сачко, І. Ф. Миронюк, Фізика і хімія твердого тіла. 15 (1), 130 (2014).
- [16] J. Yang Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, J. Y. Xie, O. Yamamoto, Solid State Ionics. 152-153, 125 (2002).
- [17] T. Tabuchi, H. Yasuda, M. Yamachi, J. Power Sources. 146 (1-2), 507 (2005).
- [18] T. Zhang, J. Gao, H. P. Zhang, L. C. Yang, Y. P. Wu, H. Q. Wu, Electrochem. Commun. 9 (5), 886 (2007).

- [19] M. Miyachi, H. Yamamoto, H. Kawai, J. Electrochem. Soc. 154 (4), A376 (2007).
- [20] J.-H. Kim, H.-J. Sohn, H. Kim, G. Jeong, W. Choi, J. Power Sources. 170 (2), 456 (2007).
- [21] C. H. Doh, C. W. Park, H. M. Shin, D. H. Kim, Y. D. Chung, S. I. Moon, B. S. Jin, H. S. Kim, A. Veluchamy, J. Power Sources. 179 (1), 367 (2008).
- [22] Yu. R. Ren, M. Z. Qu, Z. L. Yu, Sci. China Ser. B – Chem. 52 (12), 2047 (2009).
- [23] C. Guo, D. Wang, Q. Wang, B. Wang, T. Liu, Int. J. Electrochem. Sci. 7 (9), 8745 (2012).
- [24] І. Ф. Миронюк, В. В. Лобанов, Б. К. Остафійчук, В. І. Мандзюк, І. І. Григорчак, Л. С. Яблонь, Фізика і хімія твердого тіла. 2 (4), 653 (2001).
- [25] Б. К. Остафійчук, І. Ф. Миронюк, В. О. Коцюбинський, В. І. Мандзюк, Ю. В. Гавенчук, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 4 (3), 585 (2006).
- [26] І. Ф. Миронюк, В. М. Огенко, Б. К. Остафійчук, В. І. Мандзюк, І. І. Григорчак, Фізика і хімія твердого тіла. 2 (4), 661 (2001).
- [27] В. І. Мандзюк, І. Ф. Миронюк, В. А. Тьортих, І. С. Березовська, В. В. Янишпольський, Фізика і хімія твердого тіла. 5 (2), 679 (2010).
- [28] В. І. Мандзюк, І. Ф. Миронюк, Б. К. Остафійчук, І. І. Григорчак, Фізика і хімія твердого тіла. 5 (4), 767 (2004).
- [29] І. Ф. Миронюк, Б. К. Остафійчук, В. І. Мандзюк, Б. П. Бахматюк, І. І. Григорчак, Р. Й. Ріпецький, Фізика і хімія твердого тіла. 6 (2), 212 (2005).
- [30] В. В. Букатюк, В. И. Мандзюк, И. Ф. Миронюк, III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества” (ИМЕТ РАН РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2012), с. 95.
- [31] V. V. Gumenyak, I. F. Myronyuk, V. I. Mandzyuk, XIV міжнародна конференція “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем” (Видавництво Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2013), с. 217.
- [32] M. Noel, V. Suryanarayanan, J. Power Sources. 111, 193 (2002).
- [33] C.-H. Doh, A. Veluchamy, D.-J. Lee, J.-H. Lee, B.-S. Jin, S.-I. Moon, C.-W. Park, D.-W. Kim, Bull. Korean Chem. Soc. 31 (5), 1257 (2010).
- [34] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкін. Электрохимический импеданс. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
- [35] P. Liu, H. Wu, Solid State Ionics. 92, 91 (1996).
- [36] T. Pajkossy, L. Nyikos, Electrochim. Acta. 34, 171 (1989).
- [37] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications. – Wiley-Interscience: New Jersey, 2005. – 606 p.
- [38] T. Uchida, Y. Morikawa, H. Ikuta, M. Wakihara, K. Suzuki, J. Electrochem. Soc. 143 (8), 2606 (1996).
- [39] N. Takami, A. Satoh, M. Hara, T. Ohsaki, J. Electrochem. Soc. 142 (2), 371 (1995).
- [40] A. Funabiki, M. Inaba, Z. Ogumi, J. Power Sources. 68 (2), 227 (1997).
- [41] N. Ding, J. Xu, Y. X. Yao, G. Wegner, X. Fang, C. H. Chen, I. Lieberwirth, Solid State Ionics. 180 (2–3), 222 (2009).
- [42] R. Ruffo, S. S. Hong, C. K. Chan, R. A. Huggins, Y. Cui, J. Phys. Chem. C. 113 (26), 11390 (2009).
- [43] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Mate. Chem. Phys. 120 (2–3), 421 (2010).

I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko

The Current Formation Processes in Lithium Power Sources with SiO₂ – C Composite Cathode

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,
mandzyuk_vova@ukr.net

The current formation process in lithium power source (LPS) with SiO₂–22% C composition cathode is explored in this work using galvanostatic cycling, cyclic voltammetry and impedance spectroscopy methods. It is set that specific capacity of LPS is 1757 mA·h/g at its discharge in the mode C/20. Further cycling of LPS is accompanied by a sharp decline in specific capacity (irreversible capacity after the first cycle exceeds 95 %) due to formation of solid electrolyte interface of LiF composition and Li_xSiO₂ compound, in which lithium is not oxidized to the ion state during charging of source. It is found that the insertion of lithium ions into cathode material to the value $x = 1,8$ results in reduction of their diffusion coefficient on 4 orders ($D_{Li} = 2,2 \cdot 10^{-14} \div 2,1 \cdot 10^{-18}$ cm²/s).

Keywords: composite SiO₂ – C, lithium power sources, specific capacity, diffusion coefficient.

О.Г. Єршова, В.Д. Добровольський, Ю.М. Солонін, А.Ю. Коваль

Вплив домішок Al та Fe на термодинамічну стабільність та кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH₂ механічного сплаву

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

Досліджено роль комплексного легування Al, Fe у зниженні температури та покращення кінетики розкладу стехіометричного гідриду MgH₂, отриманого методом реактивного механічного сплавлення (РМС). Реактивним помелом суміші порошку магнію з домішкою 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe на протязі 10 годин при тиску водню 1,2 МПа синтезовано механічний сплав (МС) і показано, що за даних умов синтезу утворюється гідрид твердого розчину Al і Fe в магії Mg(Al,Fe)H₂ з пониженою в порівнянні з MgH₂ (без легуючих елементів) термодинамічною стабільністю і, як наслідок, пониженою температурою початку його розкладу (250 °С при тиску водню 0,1 МПа). Після перших циклів дегідрування-гідрування з газової фази отриманого МС встановлений методом ізобаричної термодесорбційної спектроскопії ефект зниження температури початку десорбції водню з 315 °С (для нелегуючої фази MgH₂) до 250 °С більше не спостерігався. Додавання до магнію Al разом з Fe покращує кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH₂ механічного сплаву.

Ключові слова: гідридна фаза, термічна стійкість, кінетика, термодесорбційна спектроскопія.

Стаття постуила до редакції 03.04.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Гідрид магнію все ще не знаходить широкого практичного застосування в якості матеріала-аккумулятора водню для автомобільної промисловості із-за труднощі усунення двох істотних недоліків: високої температури (300 °С при 0,1 МПа H₂) та повільної кінетики його дисоціації. Усунення цих недоліків сьогодні складає проблему. Головна трудність полягає в тому, що одночасно із зниженням температури розкладу надо досягти збільшення швидкості розкладу (швидкої кінетики) при збереженні високої водневої ємності та цикличної стійкості гідридної фази MgH₂ отримуваних механічних сплавів-композитів, тобто треба забезпечити цілий комплекс характеристик. Складну задачу формування у MgH₂ зразу декількох характеристик частіше всього намагаються вирішити шляхом механічного диспергування комерційного MgH₂ в присутності різного роду каталітичних добавок (перехідних 3d-, 4d-металів та їх оксидів, фторидів, інтерметалічних сполук, а також добавок неперехідних металів Al, Cu, Zn, In, Sn, графіта та інш.) або шляхом помелу порошку металічного Mg з вказаними добавками в атмосфері водню (тобто

реактивним помелом) або в атмосфері інертного газу з наступним його прямим гідруванням із газової фази [1-31].

Один із шляхів зниження термодинамічної стабільності MgH₂, який розглядається дослідниками в останні роки [32-38], це використання механічних сплавів, що уявляють собою тверді розчини в магнії одного або декількох металів, спроможних знизити ентальпію утворення/розкладу Mg(Me)H₂. Згідно з теоретичним прогнозом [4], гідрид твердого розчину Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb в Mg повинен мати більш низьку ентальпію утворення і розкладатись при більш низькій температурі в порівнянні з чистим MgH₂. Експериментальні дослідження вказують, що термодинамічна стбільність такого гідриду твердого розчину залежить від способу і умов його отримання [32-36]. В [35] розклад гідридної фази Mg(In)H₂ механічного сплаву, отриманого високоенергетичним помелом порошку MgH₂ з 10 % ат. In в атмосфері водню при тиску 15 МПа, починається при 262,3 °С при тиску водню в реакторі 0,1 МПа. В той же час, як виходить з аналізу P-C-T кривих [35], гідрид твердого розчину Al в Mg, отриманий помелом суміші 90 % ат. MgH₂ + 10 % ат. Al в атмосфері водню при тиску 15 МПа, вказаного ефекту

дестабілізації гідридної фази $Mg(Al)H_2$ при дегідруванні не виявив. Причина відсутності ефекту зниження термодинамічної стабільності $Mg(Al)H_2$ в [35] не з'ясована. Автори [19, 20] повідомляють про спостереження ефекту зниження температури розкладу MgH_2 з 288 до $210^\circ C$ за рахунок комплексного легування магнію Al, Ni, Ti(Mn) в процесі синтезу. Однак вказані знижені температури розкладу гідридної фази MgH_2 отриманих механічних сплавів методом (PMS) авторами [19, 20] визначені з термографічних (ТГ) та DSK-кривих, що отримували шляхом нагрівання механічних сплавів (МС) в атмосфері аргону, а не водню. Не ясно – чи можна їх вважати температурами розкладу MgH_2 , що відповідають рівноважному тиску водню 0,1 МПа, і чи буде мати місце вказаний факт зниження температури розкладу гідридної фази MgH_2 з 288 до $210^\circ C$ при тиску водню в реакторі 0,1 МПа (за даними [39] температура $288^\circ C$ відповідає рівноважному тиску водню 0,1 МПа).

Задачею даного дослідження було отримати механічний сплав складу $Mg + 10\%$ ваг. Al + 10% ваг. Fe методом PMS, дослідити при тиску водню в реакторі 0,1 МПа процеси десорбції водню з його гідридної фази MgH_2 (як зразу після механосинтезу, так і після перших циклів гідрування-дегідрування) і встановити, чи відбувається завдяки вибраному складу легуючих елементів і методу отримання зниження ентальпії утворення гідридної фази MgH_2 і, як наслідок, рівноважної температури її розкладу при тиску водню 1 бар, а також покращення кінетики вищевказаного процесу десорбції водню.

Вибір Al в якості легуючого елементу був обумовлений тим, що цей елемент, маючи менший ніж у Mg атомний радіус ($r_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$, $r_{Mg} = 1,6 \text{ \AA}$) і ентальпію утворення його гідриду AlH_3 (36 kJ/mol) в порівнянні з ентальпією гідриду MgH_2 (74 kJ/mol), може сприяти зменшенню останньої (при легуванні Mg і утворенні твердого розчину Al в Mg [4,33]) і, як наслідок, зниженню температури розкладу гідридної фази MgH_2 отриманих механічних сплавів-композитів. Вибираючи Fe ми виходили з того, що цей перехідний метал володіє, як відомо, каталітичними властивостями і в процесі реактивного механічного синтезу, виконуючи роль диспергатора, може суттєво покращити кінетику гідрування Mg, а також згідно з теоретичним прогнозом [4] суттєво вплинути і на термодинамічну стабільність утвореної в процесі синтезу гідридної фази MgH_2 .

I. Методи досліджень

Для виготовлення механічного сплаву-композиту $Mg + 10\%$ ваг. Al + 10% ваг. Fe використовували вихідні технічні порошки Mg, Al, Fe чистотою 99,98%, які мали розмір частинок 100; 100; 10 мкм відповідно. Механічне сплавлення реактивним помелом суміші порошків $Mg + 10\%$ ваг. Al + 10% ваг. Fe (в наступному механічний сплав МС1) проводили в кульовому млині фірми "Retch" із

сталевими кулями в середовищі водню (тиск водню 1,2 МПа, швидкість обертання 450 об./хв., час помелу 10 год.). Співвідношення маси металевих куль до маси оброблюваної суміші порошків складало 20:1. Для порівняння в тому ж кульовому млині і в тих же умовах помелу порошку металічного магнію в атмосфері водню отримано гідридно фазу MgH_2 без легуючих елементів (в наступному механічний сплав МС2), а також механічний сплав - композит $Mg + 10\%$ ваг. Fe (в наступному механічний сплав МС3).

Рентгенофазовий аналіз зразків отриманих механічних сплавів виконували на автоматичному комп'ютеризованому дифрактометрі ДРОН-3М. Дифрактограми отримували в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором на дифрагованих променях. З'юмку профілю дифракційних ліній виконували по точкам з кроком сканування $0,1^\circ$ і часом витримки в кожній точці спектру від 10 до 20 с. Зміну розміру частинок порошків МС після десятигодинного PMS оцінювали шляхом вимірювання питомої поверхні порошків методом BET. Мікроструктуру порошку отриманого механічного сплаву МС1 досліджували методом скануючої електронної мікроскопії на установці Super Probe-733. Методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) на автоматичній комп'ютеризованій установці проводили дослідження впливу легуючих елементів на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість, кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 отриманого МС. Установка дозволяє отримувати ізобари десорбції-ресорбції водню при різних постійних тисках водню в реакторі від 0,1 до 1,0 МПа, проводити гідрування-дегідрування зразків при тисках водню до 10 МПа і температурах від кімнатної до $1200^\circ C$.

II. Результати та їх обговорення

На рисунку 1 а, б, с приведено дифрактограми відповідно від зразків механічних сплавів МС1, МС2 і МС3 після їх синтезу методом PMS. Аналіз отриманої дифракційної картини від зразку МС1 дозволяє зробити висновок, що в результаті реактивного механічного сплавлення отримано композит, в складі якого виявлено нові кристалічні фази, які не входили до складу вихідної суміші порошків. Так, на дифракційному спектрі МС1 (рис. 1, а) зареєстровано дифракційні рефлекси, які належать металічному магнію та його гідридній фазі MgH_2 з тетрагональною структурою, а також рефлекси металічного заліза і сполуки $MgAl_2$. З приведеної на рис. 1, б дифрактограми видно, що отриманий методом PMS механічний сплав МС2 виявився композитом, в складі якого окрім основної гідридної фази MgH_2 присутня також металічного Mg. Аналіз дифрактограми від зразку МС3 (рис. 1, с) засвідчив, що в складі цього сплава-композита окрім гідридної фази MgH_2 присутня невелика кількість фаз γ - MgH_2 , Mg_2FeH_6 , MgO , а також можна спостерігати рефлекси металічного

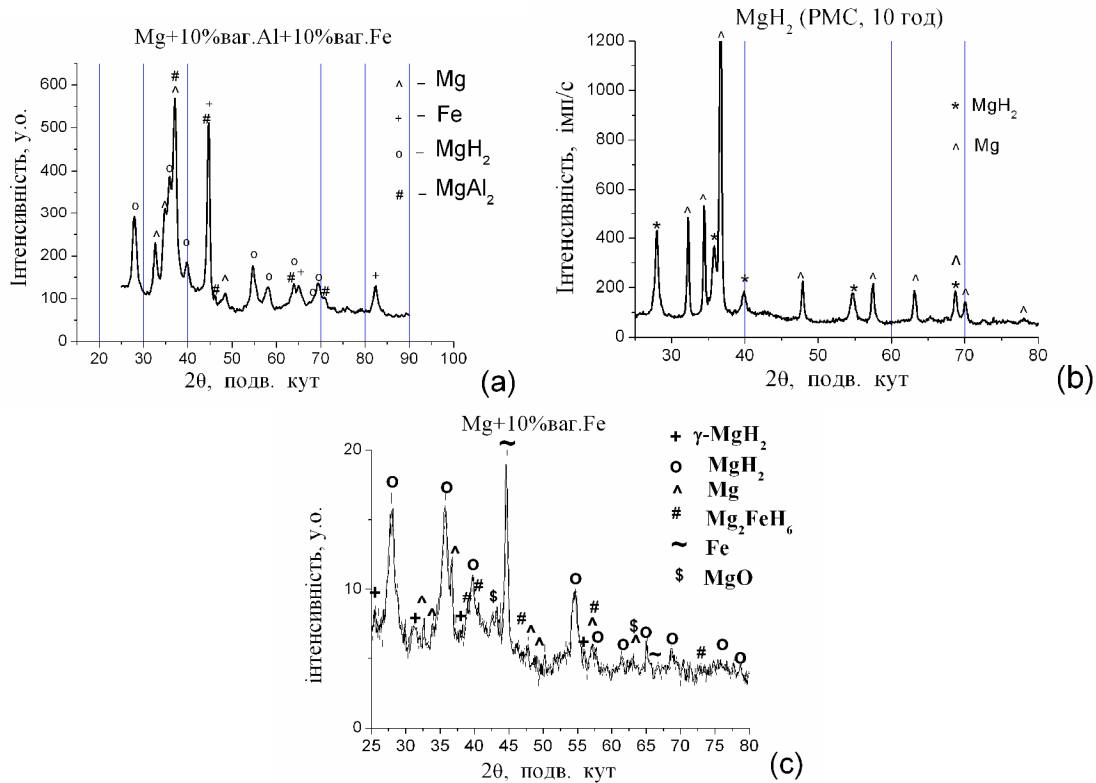


Рис. 1. Дифрактограми від отриманих методом PMC зразків механічних сплавів: (а) – МС1, (б) – МС2, (с) – МС3.

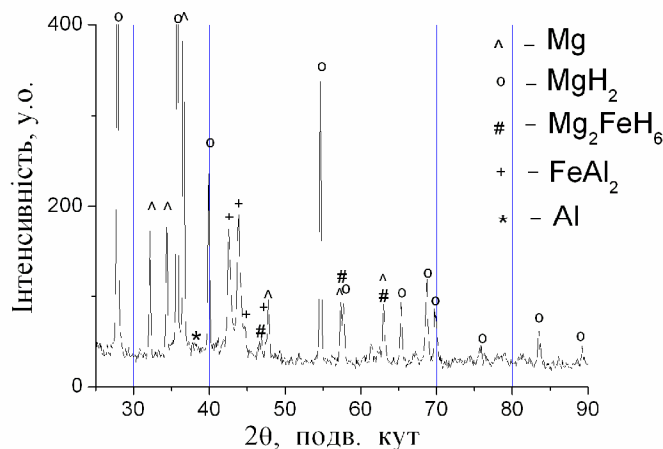


Рис. 2. Дифрактограма від зразку механічного сплаву МС1 після його гідрування в 5-му циклі.

заліза. В обох випадках механічних сплавів - композитів МС1 та МС2 повнопрофільним методом Рітвельда з використанням програми Powder Cell 2.4 визначені параметри кристалічних ґраток та об'єм V їх елементарних комірок як для гідридної фази β -MgH₂, так і для фази металічного Mg. У випадку МС1 отримали відповідно: $a = 4,5120 \text{ \AA}$; $c = 3,0100 \text{ \AA}$; $V = 61,278 \text{ \AA}^3$ і $a = 3,1750 \text{ \AA}$; $c = 5,1676 \text{ \AA}$; $V = 45,114 \text{ \AA}^3$, у випадку МС2 відповідно: $a = 4,5160 \text{ \AA}$; $c = 3,0240 \text{ \AA}$; $V = 61,672 \text{ \AA}^3$ і $a = 3,2088 \text{ \AA}$; $c = 5,2077 \text{ \AA}$; $V = 46,437 \text{ \AA}^3$.

Існування впливу циклічного гідрування-дегідрування на фазовий склад МС1 перевіряли на зразку, який було прогідровано в 5-му циклі. З дифрактограми від цього зразку, яка приведена на

рис. 2, видно, що в результаті перших 5 циклів дегідрування-гідрування відбулися зміни у фазовому складі цього механічного сплаву-композиту: замість фази MgAl₂ з'явилась фаза FeAl₂, а також дві нові фази - Mg₂FeH₆ і металічний Al. Присутні на дифракційному спектрі лінії гідридної фази β -MgH₂ та фази металічного Mg виявились більш вузькими, менш розмитими, параметри кристалічних ґраток та об'єм елементарних комірок цих фаз виявились рівними відповідно: $a = 4,5100 \text{ \AA}$; $c = 3,0320 \text{ \AA}$; $V = 61,671 \text{ \AA}^3$ і $a = 3,2099 \text{ \AA}$; $c = 5,2125 \text{ \AA}$; $V = 46,512 \text{ \AA}^3$.

Мікроструктуру отриманого МС1 досліджували методом скануючої електронної мікроскопії на установці Super Prob – 733. Морфологія порошку МС1 після 10-годинного реактивного помелу в

атмосфері водню представлена на рис. 3. Добре видно, що після механічного диспергування порошок уявляє собою агрегати мікронних розмірів (від 1 до 8 мкм). Виходячи з отриманих нами

експериментальних даних для питомої поверхні, середній розмір часток у МС1 складає 0,6 мкм. Дослідження мікроструктури і морфології МС1 після його неодноразового гідрування-дегідрування з

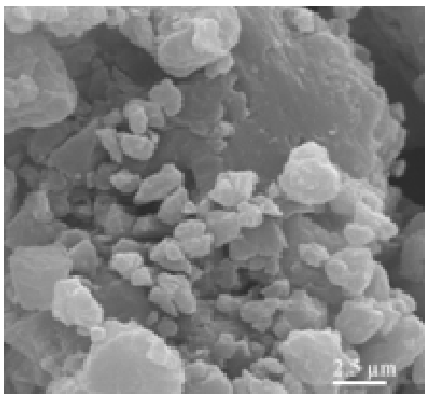


Рис. 3. Мікроструктура МС1 після синтезу методом РМС.

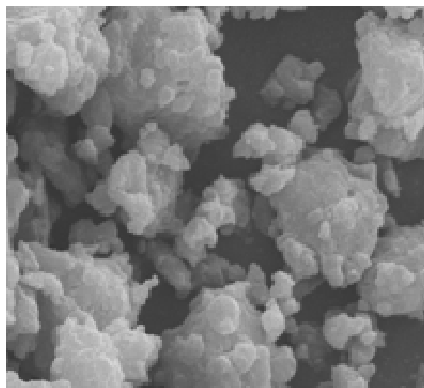


Рис. 4. Мікроструктура МС1 після 5 циклів гідрування з газової фази.

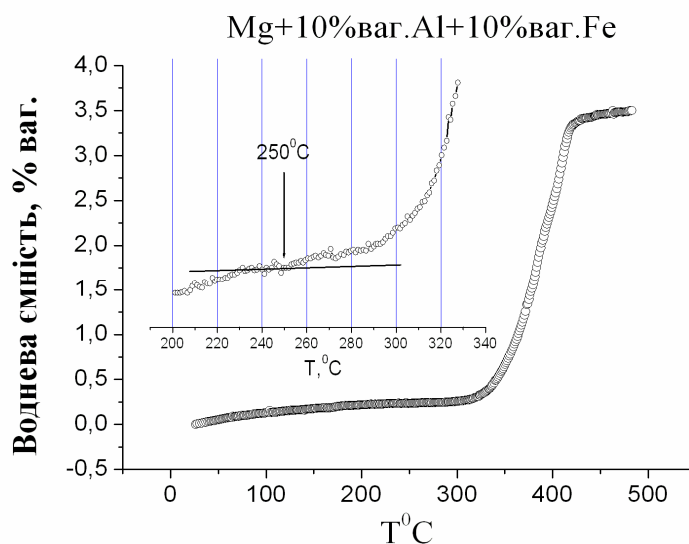


Рис. 5. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1.

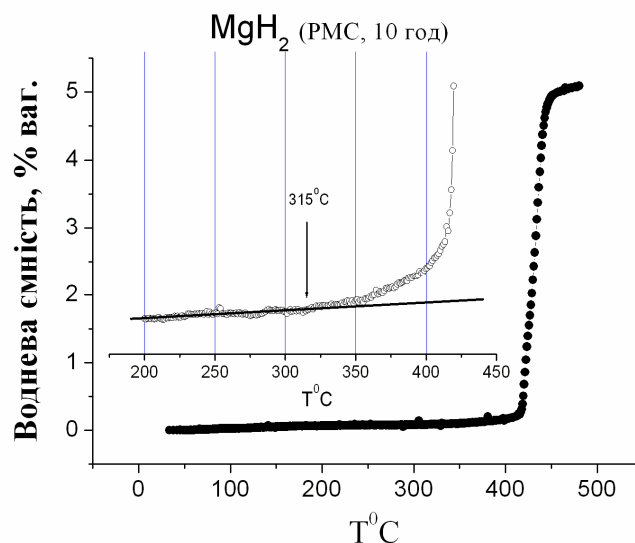


Рис. 6. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС2 (без легуючих елементів) при тиску водню в реакторі 0,1МПа.

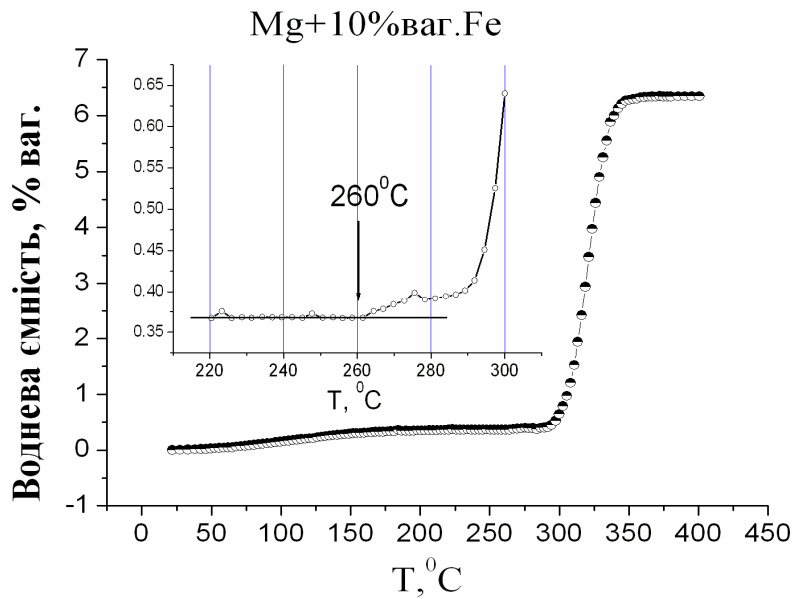


Рис. 7. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС3 при першому нагріванні після синтезу (тиск водню в реакторі 0,1МПа).

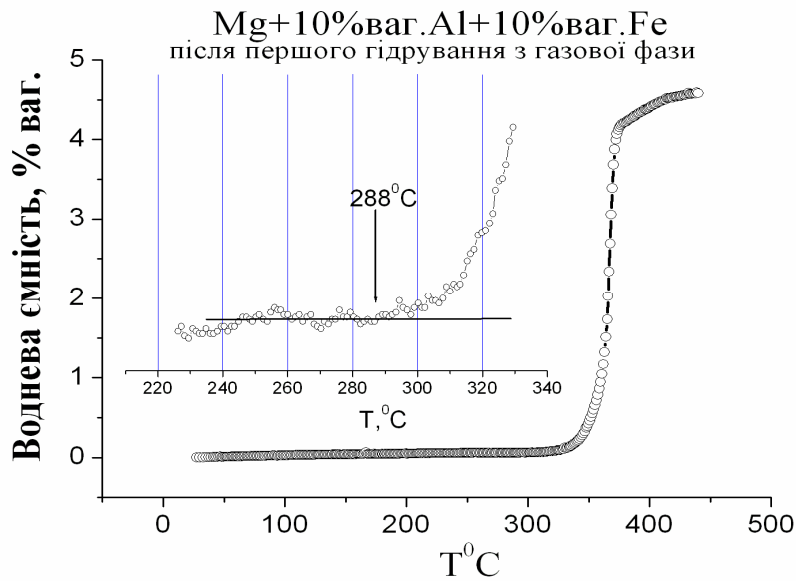


Рис. 8. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1 після першого його гідрування з газової фази (тиск водню в реакторі 0,1МПа).

газової фази (рис. 4) показали, що в результаті циклювання середній розмір зерна порошку збільшується. Так, за даними питомої поверхні після 5 циклів гідрування МС1 він становить близько 0,8 мкм. Ці дані корелюють з даними рентгенофазового аналізу. Порівнюючи дифракційні рефлекси від зразку МС1 до та після циклювання (рис. 1,а і рис. 2), спостерігаємо в останньому випадку їх помітне звуження.

Ізобара десорбції водню із зразку МС1 (Mg + 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe) при першому його нагріванні після синтезу приведена на рис. 5. Маса зразку складала 0,15 г, швидкість нагрівання 3 град/хв. Тиск водню в реакторі 0,1 МПа. Як видно з приведеної на рис. 5 кривої, виділення водню з цього

механічного сплаву починається при температурі 250 °С. При температурі 290 °С швидкість виділення водню помітно збільшується і при температурі 385 °С досягає максимальної величини.

Для порівняння на рис. 6 і рис. 7 приведено криві десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС2 (без додавання легуючих елементів) і механічного сплаву МС3 (Mg + 10 % ваг. Fe) відповідно. З наведених на вказаних рисунках кривих видно, що виділення водню з механічного сплаву МС2 починається при температурі 315 °С, а з МС3 – 260 °С. Максимальній швидкості десорбції водню з МС2 відповідає температура 420 °С, а з МС3 – 320 °С. Всі вищевказані температури у випадку всіх МС були виміряні при тиску водню в реакторі 0,1

Таблиця 1

Значення водневої ємності та температури початку першої після синтезу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічних сплавів, отриманих РМС на протязі 10 годин помелу

	Механічний сплав	C % мас.	$T_{\text{десорбції}}$
1.	Mg + 10% ваг. Al + 10% ваг. Fe (MC1)	3,5	250 °C
2.	Mg (MC2)	5,1	315 °C
3.	Mg + 10% ваг. Fe (MC3)	6,3	260 °C

МПа і зведені в таблицю 1.

Порівняння кривих, представлених на рис. 5 і 6, вказує на те, що додавання до магнію 10 % ваг. Al +10 % ваг. Fe при застосуванні методу РМС для отримання гідридної фази MgH_2 приводить до зниження температури початку десорбції водню з неї при першому нагріванні зразку після синтезу на 65 градусів. Таке зниження температури десорбції вказує на зниження термодинамічної стабільності MgH_2 (так як температура 250 °C нижче за температуру 288 °C, яка згідно [39] відповідає рівноважному тиску водню 0,1 МПа). Вказане зниження температури слід віднести, на наш погляд, за рахунок утворення в процесі механічного синтезу гідриду твердого розчину Fe та Al в магнії $Mg(Fe,Al)H_2$, який згідно з теоретичним прогнозом[4] повинен володіти більш низькою термодинамічною стабільністю, ніж дигідрид магнію MgH_2 . Про утворення в процесі механічного синтезу вказаного гідриду твердого розчину $Mg(Fe,Al)H_2$ може свідчити досить помітне зменшення (за рахунок додавання Fe та Al) об'єму елементарної комірки гідридної фази β - MgH_2 механічного сплаву MC1 в порівнянні з об'ємом елементарної комірки тієї ж гідридної фази

β - MgH_2 механічного сплаву MC2: від величини $V = 61,672 \text{ \AA}^3$ для механічного сплаву MC2 до величини $V = 61,278 \text{ \AA}^3$ для механічного сплаву MC1. Ще більш переконливим свідченням можливого утворення в процесі синтезу твердого розчину в магнії Fe і Al може бути зменшення об'єму елементарної комірки фази металічного Mg механічного сплаву MC1 в порівнянні з об'ємом елементарної комірки тієї ж фази металічного Mg механічного сплаву MC2: від величини $V = 46,437 \text{ \AA}^3$ для механічного сплаву MC2 до величини $V = 45,114 \text{ \AA}^3$ для механічного сплаву MC1. Якщо порівняти криві десорбції, представлені на рис. 5 і 7, і звернути увагу на той факт, що виміряна нами температура початку десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву MC3, який було отримано тим же методом РМС і в тих же умовах помелу, що і MC1, виявилась рівною близько 260 °C. В той час у випадку механічного сплаву Mg + 10 % ваг. Al (отриманого нами раніше [38] тим же методом РМС і в тих же умовах, що і MC1) – 310 °C, то можна зробити заключення, що у вищевказаному зниженні на 65 градусів температури початку десорбції водню з гідридної фази β - MgH_2 механічного сплаву MC1 головну роль відіграло залізо. Після отримання приведеної на рис. 5 кривої першої десорбції водню із зразку MC1 останній з реактору не виймався, при температурі 450 °C напускався в реактор водень до тиску 3 МПа і при охолодженні зразку разом з піччю здійснювалось його перше гідрування із газової фази. Ізобару десорбції водню з гідридної фази β - MgH_2 , що утворилася після першого гідрування MC1, наведено на рис. 8. Маса зразку складала 0,15 г, швидкість нагрівання 3 град/хв., тиск водню в реакторі 0,1 МПа. З наведеної кривої видно, що температура початку десорбції водню в цьому випадку дорівнює близько 288 °C. Ця температура вища за температуру 250 °C, визначену в попередньому дослідженні десорбції (першої) водню з MC1 після його синтезу і контакту

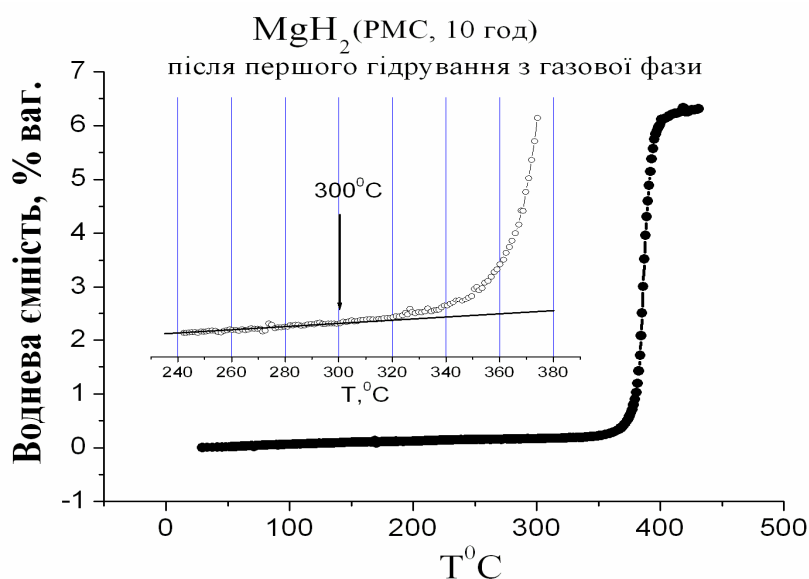


Рис. 9. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву MC2 (без легуючих елементів) після першого його гідрування з газової фази (тиск водню в реакторі 0,1 МПа).

з повітрям, і співпадає згідно [39] з температурою розкладу стехіометричного MgH_2 , яка відповідає рівноважному тиску в реакторі 0,1 МПа. Встановлений нами факт підвищення температури початку десорбції водню з 250 °С до 288 °С може свідчити про те, що в результаті гідрування із газової фази механічного сплаву МС1 за вищевказаних умов утворюється не гідрид твердого розчину $Mg(Fe,Al)H_2$, а гідридна фаза, яка за складом відповідає стехіометричному гідриду магнію MgH_2 . Тобто можна констатувати, що при циклічному гідруванні із газової фази зразку МС1 ефект зниження термодинамічної стабільності його гідридної фази MgH_2 , який ми спостерігали при дослідженні першої десорбції водню з МС1 після його синтезу, не зберігається. Причиною цього може бути розпад твердого розчину в магнії Fe і Al при нагріванні зразку МС1 в процесі його гідрування із газової фази з утворенням таких фаз, як $FeAl_2$ і Mg_2FeH_6 і фази металічного Al (дивись рис. 2 і пояснення до нього в тексті). Підтвердженням же такого припущення цілком може бути відмічене вище зростання об'єму елементарної комірки гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1 після його гідрування із газової фази в 5 циклі від значення $V = 61,278 \text{ \AA}^3$ до значення $V = 61,671 \text{ \AA}^3$ (дивись рис. 2 і пояснення до нього в тексті).

Для порівняння на рис. 9 приведено ізобару десорбції водню з гідридної фази $\beta\text{-MgH}_2$ механічного сплаву МС2, яка після синтезу була дегідрована (при першому нагріванні) і знову прогрідована із газової фази в тих же умовах, що і МС1: при температурі 450 °С напускався в реактор водень до тиску 3 МПа і при охолодженні зразку разом з піччю здійснювалось гідрування. Приведену на рис. 9 ізобару десорбції водню отримували при швидкості нагрівання зразку МС2 3 град/хв., тиску водню в реакторі 0,1 МПа. Як видно з рисунку,

температура початку десорбції водню з гідридної фази $\beta\text{-MgH}_2$ (без додавання Al та Fe), яка утворилася в результаті першого гідрування з газової фази МС2, виявилась рівною 300 °С, тобто дещо вищою за температуру 288 °С початку десорбції водню з гідридної фази $\beta\text{-MgH}_2$ механічного сплаву МС1 (див. рис. 8). Якщо порівняти приведену на рис.8 криву десорбції водню з МС1 після його першого гідрування з отриманою в тих же умовах першого гідрування кривою десорбції водню з механічного сплаву МС3, приведеною на рис. 10, можна помітити, що початок виділення водню з останнього при його нагріванні починається при температурі 300 °С, яка відповідає початку виділення водню з МС2 (дивись табл. 2). Проведене порівняння температур початку десорбції водню з МС1, МС2 і МС3 (після їх першого гідрування з газової фази, див. табл. 2) дозволяє зробити висновок, що механічний сплав МС1 демонструє при його нагріванні найнижчу термічну стабільність в порівнянні з МС2 і МС3. Тобто можна вважати, що додавання до магнію Al разом з Fe впливає на термічну стабільність гідридної фази $\beta\text{-}$

Таблиця 2

Значення водневої ємності та температури початку десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічних сплавів після їх першого гідрування із газової фази

	Механічний сплав	C, %мас.	$T_{\text{десорбції}}$
1.	Mg + 10% ваг. Al + 10% ваг. Fe (МС1)	4,6	288 °С
2.	Mg (МС2)	6,3	300 °С
3.	Mg + 10% ваг. Fe (МС3)	5,2	300 °С

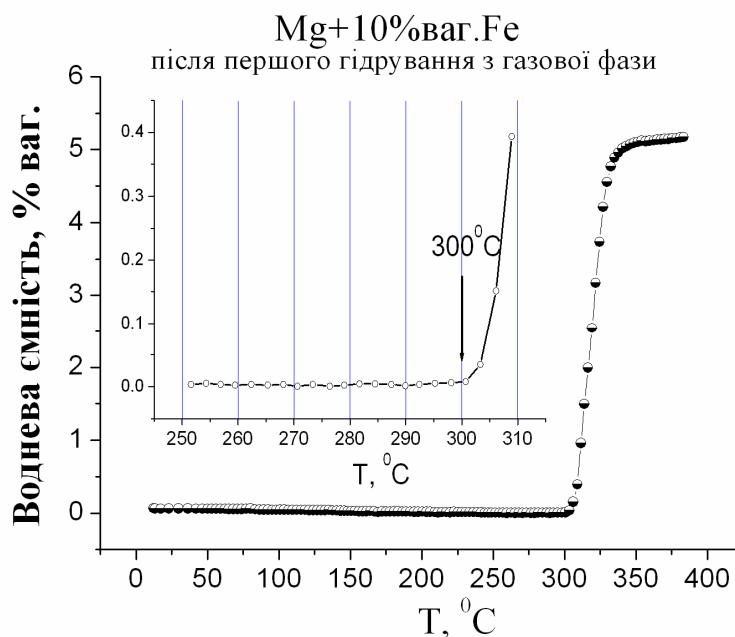


Рис. 10. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС3 (Mg + 10% ваг. Fe) після першого його гідрування з газової фази (тиск водню в реакторі 0,1 МПа).

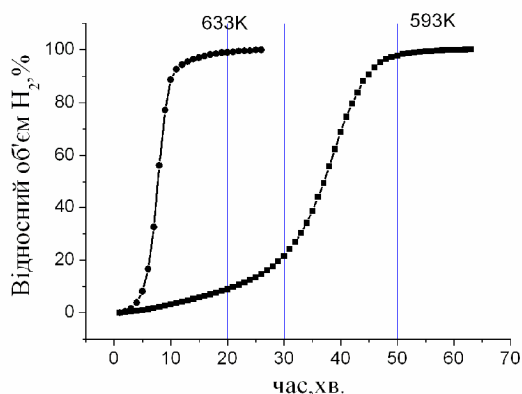


Рис. 11. Кінетичні криві десорбції водню з гідридної фази β - MgH_2 MC1 (Mg + 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe) в умовах постійного тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при температурах 320 та 360 °С.

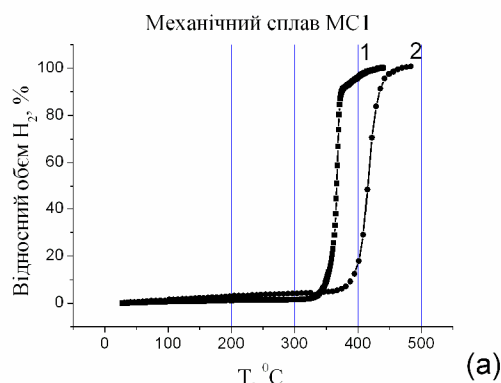


Рис. 12, а. Криві термодесорбції водню з MC1, що отримані при швидкості нагрівання зразку 3 і 20 град/хв. (крива 1 та 2 відповідно).

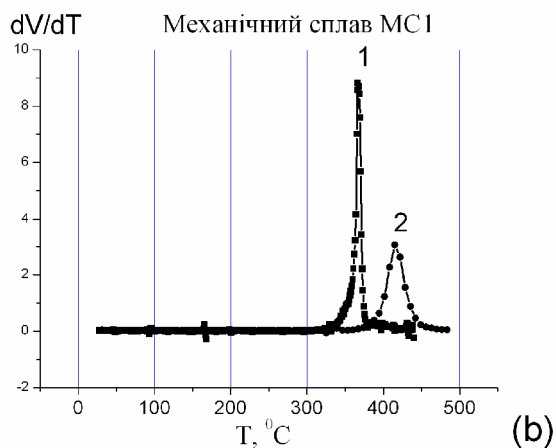


Рис. 12, б. Спектри термодесорбції водню з MC1, що отримані при швидкості нагрівання зразку 3 і 20 град/хв. (крива 1 та 2 відповідно).

MgH_2 механічного сплаву більше, ніж додавання окремо Al або Fe. В той же час зниження температури початку десорбції водню, яке свідчило би про зниження термодинамічної стабільності MgH_2 за рахунок механічного легування Al і Fe (яке ми

спостерігали при першому нагріванні зразку MC1 зразку після його механічного синтезу), після циклічного гідрування-дегідрування MC1 з газової фази нами не встановлено.

З аналізу отриманих кривих десорбції водню і приведених даних в табл. 1 і 2 виявлено, що в результаті реактивного помелу суміші Mg + 10 % ваг. Al + 10% ваг. Fe на протязі 10 годин вдається досягти водневої ємності 3,5 % ваг. H_2 , а після першого гідрування із газової фази вказаного механічного сплаву (MC1) – 4,6 % ваг. H_2 . Слід відзначити, що у випадку реактивного помелу (теж на протязі 10 год.) металічного магнію без легуючих елементів (MC2) і суміші Mg + 10 % ваг. Fe (MC3) отримали величини водневих ємностей відповідно 5,1 % ваг. H_2 і 6,3 % ваг. H_2 , а після першого гідрування із газової фази вказаних механічних сплавів - 6,3 % ваг. H_2 і 5,2% ваг. H_2 відповідно.

Кінетику десорбції водню з гідридної фази β - MgH_2 MC1 (Mg + 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe) після його гідрування з газової фази (450 °С, тиск водню в реакторі 3 МПа, охолодження зразку з піччю) досліджено в умовах постійного тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при температурах 320 та 360 °С. Кінетичні криві десорбції наведено на рис. 11. Як видно з наведених на рис. 11 кривих, при температурі 320 °С виділення з часом майже всього водню, що містився в гідридній фазі MgH_2 MC1 відбувається за 55 хвилин, а при температурі 360 °С за 20 хвилин. Зазначимо, що час виділення всього водню з гідридної фази MgH_2 MC2 при температурі 330 °С, який був нами визначений раніше в [40], становив 80 хвилин. Це на 25 хвилин більш, ніж у вищевказаному випадку MC1 (60 хв.), коли виділення водню відбувалось при більш низькій температурі 320 °С. Проведене порівняння вказує на позитивну роль домішки до магнію 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe в покращенні кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази β - MgH_2 MC1. При цьому головну роль у вказаному покращенні кінетики, на наш погляд, відіграє Fe. Як відомо, Fe як і інші перехідні метали, володіє каталітичними властивостями і сприяє зменшенню адсорбованих на поверхні часток порошку MC карбон - та кисеньвміщуючих груп, які, як показують XPS дослідження [41], можуть блокувати каталітичні центри і стримувати дисоціативну хемосорбцію водню при гідруванні і процес рекомбінації при дегідруванні.

З метою розрахунку енергії активації процесу десорбції водню за формулою Кіссінджера криві термодесорбції водню з MC1 після його гідрування в 1-му та 3-му циклах були отримані при швидкості нагрівання зразку MC1 відповідно 3 та 20 градусів за хвилину. Ці криві представлені на рис. 12, а (криві 1 і 2 відповідно), спектри термодесорбції, що їм відповідають – на рис. 12, б. Використовуючи вказані спектри термодесорбції водню отримали за формулою Кіссінджера значення енергії активації процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву MC1 рівне 131 кДж/моль H_2 . Для порівняння за формулою Кіссінджера розраховано також енергію активації процесу десорбції водню з

гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС2, використовуючи спектри дермодесорбції водню, які отримували при двох різних швидкостях нагрівання зразку (і які тут не приводяться). Отримане в цьому випадку значення енергії активації, рівне 139 кДж/моль, виявилось більш високим за значення енергії активації для МС1 (131 кДж/моль). Цей факт підтверджує зроблений вище висновок про те, що додавання до магнію 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe покращує кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1, отриманого методом РМС.

Висновки

З метою забезпечення максимально низької термічної стабільності і температури розкладу гідридної фази MgH_2 механічних сплавів-композитів з одночасним покращенням кінетики сорбції – десорбції з них водню вибрано в якості легуючих елементів Al та Fe і отримано механічний сплав-композит шляхом реактивного помелу суміші Mg + 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe на протязі 10 годин при тиску водню 1,2 МПа. Для порівняння в тих же умовах і тим же шляхом реактивного помелу порошку чистого магнію та магнію з домішкою 10 % ваг. Fe синтезовано відповідно ще два механічні сплави. Методом ізобаричної термодесорбційної спектроскопії досліджено воденьсорбційні властивості, термічну стабільність і кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH_2 отриманих механічних сплавів як зразу після їх синтезу, так і після їх гідрування з газової фази.

З аналізу результатів проведених рентгеноструктурних досліджень та термодесорбційних досліджень термічної

стабільності отриманих МС встановлено, що додавання до магнію 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe призводить до зниження температури початку десорбції водню з легованої Al та Fe гідридної фази MgH_2 механічного сплаву-композиту з 315 °С до 250 °С. Це зниження на 65 градусів температури початку десорбції водню при його постійному тиску в реакторі 0,1 Мпа свідчить про зниження термодинамічної стабільності MgH_2 за рахунок вищевказаного легування і очікуваного утворення в процесі механічного синтезу гідриду твердого розчину Al та Fe в магнії, тобто гідридної фази $Mg(Fe,Al)H_2$. В той же час при наступному циклічному гідруванні-дегідруванні з газової фази МС1 встановлений ефект зниження термодинамічної стабільності його гідридної фази MgH_2 не зберігається через конкуруючий процес розпаду твердого розчину в магнії Fe, Al і утворення таких фаз, як $FeAl_2$, Mg_2FeH_6 і фази металічного алюмінію. Після першого гідрування з газової фази МС1 температура початку десорбції водню з його гідридної фази MgH_2 становить вже не 250 °С, а 300 °С. Показано, що додавання до магнію 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe покращує кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1, отриманого методом РМС.

Єршова О.Г. - старший науковий співробітник, кандидат технічних наук;
Добровольський В.Д. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;
Солонін Ю.М. – доктор фіз-мат наук, академик НАНУ;
Коваль О.Ю. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук.

- [1] W. Oelerich, T. Klassen, R. Borman, J. Alloys Compd 315, 237 (2001).
- [2] Z. Degouche, J. Goyette, T.K. Bose, R. Schulz, Int. J. Hydrogen Energy 28, 983 (2003).
- [3] J. Huot, J.F. Pelletier, L.B. Lurio, M. Sutton, J. Alloys Compd 348, 319 (2003).
- [4] C.X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z.X. Int. J. Hydrogen Energy 29, 73 (2004).
- [5] A. Bassetti, E. Bonetti, L. Pasquini, A. Montone, J. Grbovic, V. Antisari, J. Eur. Phys. B 43, 19 (2005).
- [6] N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, J. Alloys Compd 404-406, 716 (2005).
- [7] E. David, J. Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 20, 87 (2007).
- [8] V.D. Dobrovolsky, O.G. Ershova, Y.M. Solonin, O.Y. Khyzhun, V. Paul-Boncour, J. Alloys Compd 465, 177 (2008).
- [9] M. Polanski, J. Bystrzycki, J. Alloys Compd . 486, 697 (2009).
- [10] D.M. Liu, C.H. Fang, Q.A. Zhang, J. Alloys Compd. 485, 391 (2009).
- [11] S.T. Sabitu, G. Gallo, A.J. Goudy, J. Alloys Compd 499, 35 (2010).
- [12] J. Mao, Z. Guo, X. Yu, H. Liu, Z. Wu, Int. J. Hydrogen Energy 35, 4569 (2010).
- [13] Mi Tian, Congxiao Shang, J. Chem. Technol. Biotechnol. 86, 69 (2011).
- [14] R. Shahi Rohit, P. Tiwari Anand, M.A. Shaz, O.N. Srivastava, Int. J. Hydrogen Energy 38, 2778 (2013).
- [15] J.-L. Bobet, E. Akiba, B. Darriet, Int. J. Hydrogen Energy. 26, 493 (2001).
- [16] H. Imamura, M. Kusahara, S. Minami, Acta Mater. 51, 6407 (2003).
- [17] C.X. Shang, Z.X. Guo, J. Power Sources 129,73 (2004).
- [18] S.N. Klyamkin, B.P. Tarasov, E.L. Straz, Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology 1, 27 (2005).
- [19] T. Spassov, V. Rangelova, P. Solsona, J. Alloys Compd 398, 139 (2005).
- [20] P. Delchev, P. Solsona, B. Drenchev, J. Alloys Compd 388, 98 (2005).

- [21] Au. Ming, Mater. Sci. Eng. B 117, 37 (2005).
- [22] A. Montone, J. Grbovič, A. Bassetti, Int. J. Hydrogen Energy 31, 2088 (2006).
- [23] Z.G. Huang, Z.P. Guo, A. Calka, J. Alloys Compd. 427, 94 (2007).
- [24] M.A. Lillo-Ródenas, Z.X. Guo, K.F. Aguey-Zinsou, Carbon 46, 126 (2008).
- [25] O.G. Ershova, V.D. Dobrovolsky, Y.M. Solonin, O.Y. Khyzhun, A.Y. Koval, J. Alloys Compd 464, 212 (2008).
- [26] O. Ershova, V. Dobrovolsky, Yu. Solonin, Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems (fourth ed. NATO Science for Peace and Security Programme, Springer) p.p. 429 – 436 (2008).
- [27] O. Ershova, V. Dobrovolsky, Yu. Solonin, Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems (fourth ed. NATO Science for Peace and Security Programme) Springer, p. 467 – 472 (2008).
- [28] Sung Nam Kwon, SungHwan Baek, R. Daniel, Int. J. Hydrogen Energy 33, 4586 (2008).
- [29] R.V. Denys, A.B. Riabov, J.P. Maehlen, M.V. Lototsky, J.K. Solberg, V.A. Yartys, Acta Mater. 57, 3989 (2009).
- [30] K.G. Bambhaniya, G.S. Grewal, V. Shrinet, N.L. Sindh, Int. J. Hydrogen Energy 37, 3671 (2012).
- [31] О.Г. Єршова, В.Д. Добровольський, О.Ю. Хижун, Ю.М. Солонін, Фізика і хімія твердого тіла 12(4), 1044 (2011).
- [32] M. Bououdina, Z.X. Guo, J Alloys Compd 336, 222 (2002).
- [33] M. Tanniru, D.K. Slattery, F. Ebrahimi, Int. J. Hydrogen Energy 35, 3555 (2010).
- [34] M. Tanniru, D.K. Slattery, F. Ebrahimi, Int. J. Hydrogen Energy 36, 639 (2011).
- [35] C. Zhou, Z.Z. Fang, J. Lu, X. Luo, C. Ren, P. Fan, Y. Ren, X. Zhang, J.Phys.Chem.C 118, 11526 (2014).
- [36] S. Bouaricha, L.P. Dodelet, D. Guay, J. Huot, S. Boily, R. Schulz, J.Alloys Compd 297, 282 (2000).
- [37] О.Г. Єршова, В.Д. Добровольський, Ю.М. Солонін, Фізика і хімія твердого тіла 14(1), 101 (2013).
- [38] O.G. Ershova, V.D. Dobrovolsky, Y.M. Solonin, O.Y. Khyzhun, A.Y. Koval, J. Mater Chem Phys 2015(in print).
- [39] J.F. Stampfer, C.E. Holley, J.F. Suttle, J. Am. Chem. Soc. 82, 3504 (1960).
- [40] В.Д. Добровольський, О.Г. Єршова, Ю.М. Солонін, Відновлювана енергетика 40(1), 14 (2015).
- [41] V.D. Dobrovolsky, O.G. Ershova, O.Y. Khyzhun, Y.M. Solonin, Current Physical Chemistry 4, 106 (2014).

O.G. Ershova, V.D. Dobrovolsky, Yu.M. Solonin, A.Yu. Koval

Effect of Al, Fe Addition on Thermodynamic Stability and Hydrogen Desorption Kinetics from MgH₂ Phase OF Mechanical Alloy

*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,
Krzhizhanovsky str., 3, 03680, Ukraine*

With the aim of lowering the temperature, improve the kinetics of the decomposition of stoichiometric hydride MgH₂ was investigated the possibility of its complex doping Al, Fe using mechanochemical synthesis (RMS). The MA1 sample was derived by reactive milling Mg + 10 wt% Al + 10 wt. % Fe powder mixture in the hydrogen atmosphere at pressure of 1.2 MPa in a reactor for 10 h. The formation (in conditions of mechanochemical synthesis) of hydride of solid solution of Al and Fe in magnesium Mg(Al,Fe)H₂ was experimentally checked. Found that adding to magnesium Al & Fe leads to lower of thermodynamic stability and, consequently, to lower the temperature of the beginning of desorption of hydrogen to 250 °C at 0,1MPa H₂ (compared to MgH₂ without Al and Fe). After the first cycles of hydrogenation-dehydrogenation from gas phase MA, established by isobaric thermal desorption spectroscopy, the effect of lowering the temperature of the beginning desorbtion 315 °C (for non-alloy phase MgH₂) to 250 °C was observed. Adding to magnesium aluminum with Fe significantly improves the kinetics of desorption of hydrogen from the hydride phase MgH₂ mechanical alloy produced by RMS.

Л.Ю. Козак, О.Л. Козак

Вплив високого гідростатичного тиску на пластичність твердих тіл

*Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська 15, м. Івано-Франківськ, 76000, E-mail: lub531@ukr.net*

На двовимірній дискретній моделі твердого тіла показано, що під впливом високого гідростатичного тиску зменшується міжатомна відстань, внаслідок чого кристалічна ґратка переходить зі стану стійкої рівноваги у стан нестійкої рівноваги. В результаті такого перетворення інтенсифікуються процеси пластичної деформації.

Наслідком дії високого гідростатичного тиску є зближення атомів у твердих тілах, які набувають властивостей пластичності і електропровідності. На основі цих фактів, зроблено висновок, що природні властивості металів, пластичність і електропровідність, також обумовлені додатковим зближенням їх атомів. Додаткове зближення атомів у металах викликано тим, що потенціали їх міжатомної взаємодії є сферично-симетричними або близькими до таких.

Ключові слова: кристалічна ґратка, гідростатичний тиск, атоми, двійниковання, нестійкість, пластична деформація.

Стаття поступила до редакції 03.04.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Добре відомо, що під впливом високого гідростатичного тиску, як і у випадку дії температури, тверді тіла кардинально міняють свої властивості [1-4]. З'ясувалося, що не тільки механічні, але і електричні і магнітні властивості сталей і інших матеріалів істотно поліпшуються, якщо піддати їх витримці під тиском в 25 000 ат (2500 МПа) і більше. Сталь під таким тиском стає значно міцнішою. Крихкий сірий чавун, фосфориста бронза, берилій і навіть мармур стають пластичними і поведуться як глина [3]. Так, наприклад, [4] с.26: «При стисках 15000-25000 дан/мм² (близько 1500-2500 МПа, авт. пр.) сталь стає настільки пластичною, що її відносне звуження досягає близько 99%, відносне звуження броньованої сталі дорівнює 58%, сірого чавуну – близько 30%, кам'яної солі – 20%, мармур дає пластичне видовження близько 25%».

Під час розтягу з одночасною дією гідростатичного тиску значно збільшується пластична деформація, хоча напруження руйнування зростає не набагато. При цьому метали, що крихко руйнуються, у випадку дії гідростатичного тиску руйнуються в'язко зі значною пластичною деформацією. Накладення гідростатичного тиску іноді приводить до повного звуження шийки і ця величина деформації значно вища, ніж випробування

на розтяг у звичайних умовах.

Загалом вплив високого гідростатичного тиску (ВГТ) на механічні властивості металів пояснюють тим, що всестороннє стискання подавляє розтягуючі компоненти напружень і перешкоджає тим самим утворенню розривів, збільшує можливість пластичної деформації [1-4]. Підвищення пластичності крихких металів під тиском відбувається внаслідок усунення дефектності.

Під час деформації промислових металів і сплавів ВГТ ускладнює міжкристалічну деформацію, яка сприяє крихкості. Відбувається додаткове ущільнення металу за рахунок «заліковування» мікро- і макродефектів та макропор, що виникають в процесі пластичної деформації. ВГТ, зменшуючи розтягуючі напруження в тілі під час пластичної деформації, пригнічує процес зародження тріщин і гальмує їх поширення. [4]. Ці висновки підтверджують металографічні, електронно-мікроскопічні дослідження і рентгеноструктурний аналіз, які показали, що ВГТ покращує властивості матеріалів [1,2].

Ряд дослідників [5,6] вважає, що ВГТ впливає на поведінку дислокацій під час пластичної деформації. Підвищення пластичності пов'язано з їх посиленням розмноженням та процесами переповзання і анігіляції. ВГТ, збільшуючи взаємодію між дислокаціями, має істотний вплив на динаміку

дислокацій. В результаті можливе парадоксальне для звичайних умов явище - одночасне зростання пластичності і міцності матеріалу.

Разом з тим вплив гідростатичного тиску не обмежується тільки структурними змінами в твердих тілах. Під дією тиску у більшості твердих тіл змінюються фазові діаграми і відбуваються поліморфні перетворення а також зміна типу хімічного зв'язку [7]. Наприклад, класичні напівпровідники германій і кремній, під тиском 900 МПа та 1200 МПа відповідно за кімнатної температури перетворюються у метал, у результаті чого підвищується їх пластичність і електропровідність. У твердих тілах з низькою пластичністю та електропровідністю дія високого гідростатичного тиску обумовлює виникнення високої електропровідності та пластичності. А це означає, що в цих тілах виникає металічний тип хімічного зв'язку.

Слід зауважити, що дія високого гідростатичного

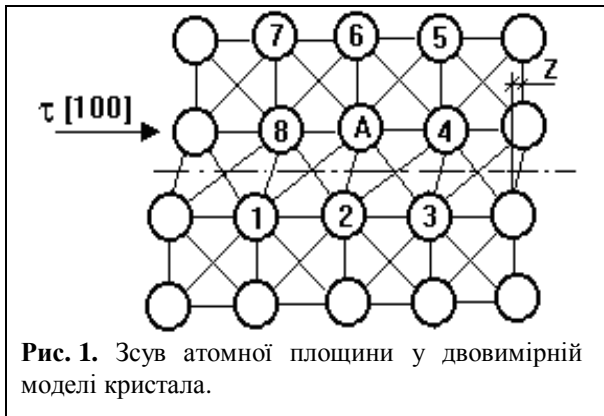


Рис. 1. Зсув атомної площини у двовимірній моделі кристала.

тиску аналогічна дії температури. Зі зміною цих параметрів спостерігаються кількісні і якісні зміни пластичності твердих тіл. Кількісні зміни мають місце в деякому діапазоні зміни температури чи тиску. Якісні зміни відбуваються стрибкоподібно і пов'язані з поліморфними перетвореннями. Тому, як у першому так і в другому випадку слід розрізняти вплив тиску і температури - по-перше на структурні зміни, що обумовлюють механічні властивості, такі як пластичність і міцність; по-друге – на формування у твердих тілах тої чи іншої кристалічної ґратки і типу хімічного зв'язку, що знову ж має вплив на їх пластичність і міцність.

Загалом, незважаючи на велику кількість експериментальних даних, на теперішній час відсутні чіткі і однозначні пояснення впливу ВГТ на механічні властивості твердих тіл.

Раніше нами на дискретній домірній моделі кристалічної ґратки було показано, що зміна пластичності зі зміною температури відбувається через втрату стійкості кристалічної ґратки і обумовлена відхиленням атомів з положення з мінімальною потенціальною енергією [8,9]. Подібний вплив має дія високого гідростатичного тиску. Тому мета цієї статті показати, що підвищення пластичності твердих тіл під дією ВГТ також обумовлено дестабілізацією кристалічної

ґратки внаслідок зміщення атомів.

I. Методика

Використовували дискретну модель твердого тіла. Розглядали двовимірну кристалічну ґратку з квадратною коміркою (рис.1) як і в роботі [8], але з тією відмінністю, що сили міжатомної взаємодії описували асиметричним потенціалом (рис.2). Рівноважну відстань в напрямі найближчому до перших сусідів атома приймали r_{01} , а в напрямі до других сусідів – $r_{02} = r_{01}\sqrt{2}$ (рис.2б). Така конфігурація на відміну від сферично-симетричного

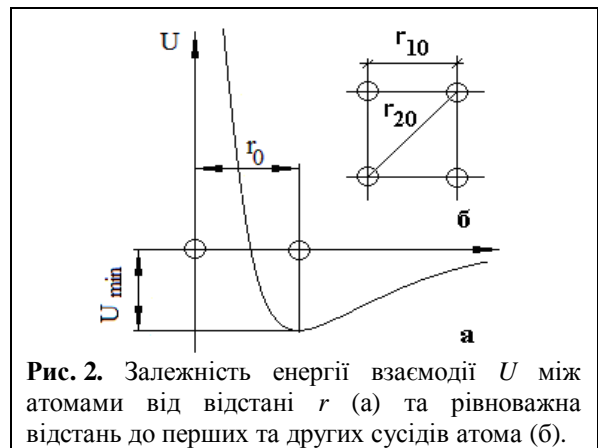


Рис. 2. Залежність енергії взаємодії U між атомами від відстані r (а) та рівноважних відстань до перших та других сусідів атома (б).

потенціалу забезпечує високу стійкість кристалічної ґратки.

Приймали, що потенціали міжатомної взаємодії поширюються на перших та других сусідів атома і обмежуються відстанню $r = 2r_{10}$.

Енергію зв'язку між двома атомами визначали з рівняння [10]

$$U = \frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}, \quad (1)$$

де A, B – константи; r – відстань між атомами; m і n – показники степені для енергії сил притягання і сил відштовхування відповідно.

Оскільки розрахунки проводились для встановлення якісних характеристик моделі, то дані у

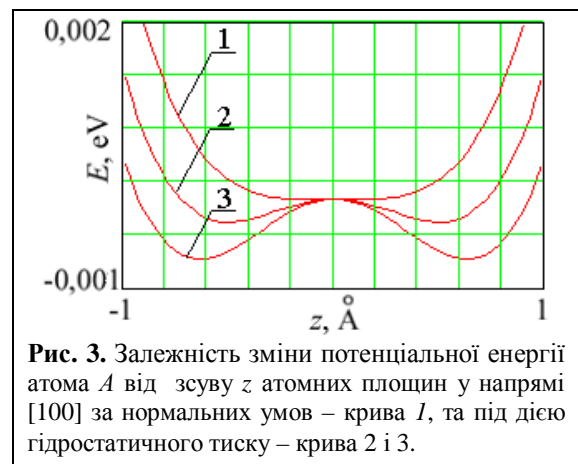


Рис. 3. Залежність зміни потенціальної енергії атома A від зсуву z атомних площин у напрямі [100] за нормальних умов – крива 1, та під дією гідростатичного тиску – крива 2 і 3.

рівнянні (1) вибрані довільно, але є близькими за величинами, що характерні для реальних кристалів. Для нашого випадку вважатимемо константу A і показник степені m рівними одиниці, а показник степені $n = 8$. Рівноважна відстань між атомом і його першими сусідами $r_{10} = 2.5 \text{ \AA}$ і $r_{20} = 3.54 \text{ \AA}$ – між атомом і його другими сусідами.

Потенціальну енергію кристала одержали шляхом сумування енергій N атомів, з яких складається кристал:

$$E_k = (1/2) \sum_{i,j=1}^N U(\bar{r}_i - \bar{r}_j), \quad (2)$$

де $U(\bar{r}_i - \bar{r}_j)$ – енергія взаємодії пари атомів з координатами r_i і r_j .

Міжатомну відстань визначали з умови мінімальної потенціальної енергії кристала. Ця відстань дорівнює $r_0 = r_{10} = 2.5 \text{ \AA}$, тобто є такою ж як рівноважна відстань для парної взаємодії атомів в напрямку найближчих сусідів атома - $r_0 = 2.5 \text{ \AA}$.

Вплив високого гідростатичного тиску на двовимірній моделі кристала імітували шляхом зменшення міжатомної відстані до $r = 2.45 \text{ \AA}$ та $r = 2.42 \text{ \AA}$.

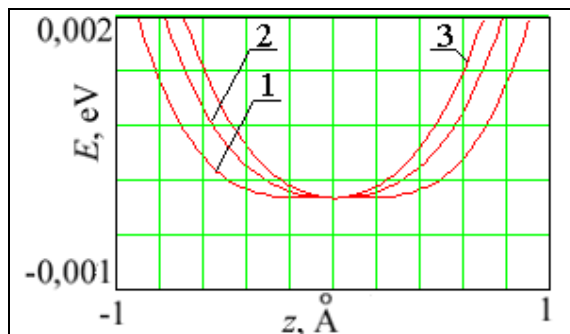


Рис. 4. Зміна потенціальної енергії E при зсуві z атома 1 у напрямі $[100]$ за різних температур: 1 – T_1 ; 2 – T_2 ; 3 – T_3 . $T_3 > T_2 > T_1$.

II. Результати розрахунків

На моделі двовимірного кристала (рис. 1) досліджували зсув атомних площин. При цьому розраховували зміну потенціальної енергії атома A . Вважали, що атом A рухається в напрямі $[100]$ одночасно з його сусідами 4, 5, 6, 7, 8. Будемо вважати, що під час зміщення атома A відстань його змінюється тільки відносно атомів 1, 2, 3 тому зміна потенціальної енергії атома A також обумовлюється взаємодією тільки з цими трьома атомами. Розрахунок зміни енергії зсуву атома A за малих деформацій проводили (рис. 3) для трьох випадків: у відсутність гідростатичного тиску - крива 1; під дією гідростатичного тиску, що викликає стискання кристалічної ґратки зі зменшенням відстані між атомами $r = 2.45 \text{ \AA}$ – крива 2 та $r = 2.42 \text{ \AA}$ – крива 3.

Відповідно до отриманих графіків енергія необхідна для зміщення атома A разом з атомами площини у кристалографічному напрямі $[100]$ (рис. 3, крива 1) підвищується за відсутності гідростатичного тиску. У випадку дії високого гідростатичного тиску затрати енергії зменшуються (рис. 3, крива 2 і 3), що означає втрату стійкості відносно зсувних деформацій. Зростання гідростатичного тиску призводить до посилення дестабілізації кристалічної ґратки, що проявляється в у збільшенні "горба" на дні кривої 3 (рис. 3).

Додатково досліджували вплив температури на стійкість кристалічної ґратки з асиметричним потенціалом міжатомної взаємодії. Для цього визначали форму рельєфу потенціальної енергії атома у випадку зсуву атомної площини у напрямі $[100]$ за трьох різних температур (рис. 4). Зміну температури моделювали як зміну міжатомної відстані у кристалічній ґратці. Відомо, що збільшення кінетичної енергії атомів створює внутрішній тиск, що обумовлює теплове розширення твердих тіл за рахунок збільшення міжатомної відстані.

Графік 1 (рис. 4) зміни потенціальної енергії

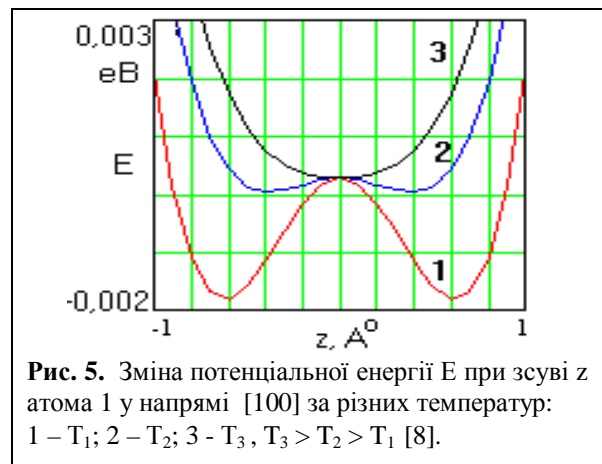


Рис. 5. Зміна потенціальної енергії E при зсуві z атома 1 у напрямі $[100]$ за різних температур: 1 – T_1 ; 2 – T_2 ; 3 – T_3 , $T_3 > T_2 > T_1$ [8].

атома у випадку зсуву атомної площини відповідає мінімальній температурі (0 К). Графіки 2 і 3 одержані для випадку, коли через підвищення температури міжатомна відстань збільшилась з $r_{01} = 2.5 \text{ \AA}$ за температури T_1 , до $r_{01} = 2.55 \text{ \AA}$ за T_2 і до $r_{01} = 2.6 \text{ \AA}$ за температури T_3 . В результаті моделювання було встановлено, що збільшення мінімальної відстані між атомами з ростом температури, сприяє стабілізації кристалічної ґратки. Це спостерігається у зростанні енергії необхідної для зсуву атома (рис. 4, криві 2 і 3).

Отримані результати свідчать, що з підвищенням температури стійкість кристалічної ґратки зростає як у випадку асиметричного потенціалу міжатомної взаємодії (рис. 4), так і у випадку сферично-симетричного потенціалу (рис. 5) [8].

Зниження температури має подібний вплив на стійкість кристалічної ґратки з сферично-симетричним потенціалом міжатомної взаємодії як і дія ВГД. Зростання гідростатичного тиску та падіння температури зменшують міжатомну відстань (крива 2, 1 рис. 5), що сприяє дестабілізації такої ґратки. На

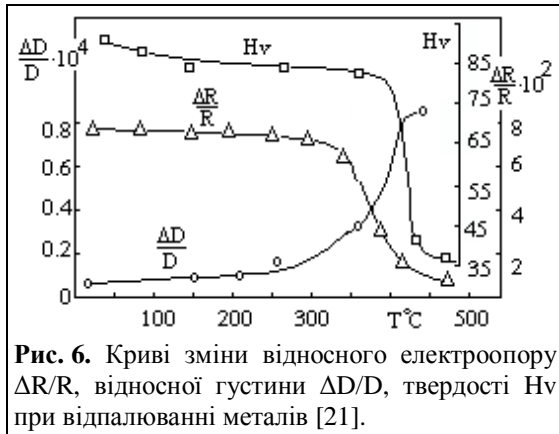


Рис. 6. Криві зміни відносного електроопору $\Delta R/R$, відносної густини $\Delta D/D$, твердості H_v при відпалюванні металів [21].

двовимірній моделі кристалічної ґратки це проявляється у збільшенні "горба" на дні потенціальної ями як від підвищення гідростатичного тиску, так і зі зниженням температури (рис. 5).

III. Обговорення

Отримані результати свідчать про залежність стійкості двовірної ґратки з квадратною коміркою від величини гідростатичного тиску. Для нашої моделі підвищення гідростатичного тиску є дестабілізуючим фактором, у результаті дії якого стійка відносно малих зсувних деформацій кристалічна ґратка (рис. 3, крива 1) перетворюється у нестійку (рис. 3 криві 2 і 3). Раніше [8,9] нами було показано, що пластична деформація за низьких температур, є наслідком втрати стійкості двовірної кристалічної ґратки зі сферично-симетричним потенціалом міжатомної взаємодії. Цей висновок стосувався лише тих ґраток, що мають сферично-симетричний або близький до нього потенціал міжатомної взаємодії. У випадку стійкої кристалічної ґратки з асиметричним потенціалом, гідростатичний тиск має подібний вплив на стійкість кристалічної ґратки, як і зміна температури для нестійкої кристалічної ґратки (рис. 5). Обидва ці чинники викликають зміни в положенні атомів кристалічної ґратки. В результаті зміщення атомів з положення з мінімальною потенціальною енергією кристалічна ґратка переходить в стан нестійкої рівноваги. Незначні зовнішні зусилля викликають зсуви атомних площин (атоми переміщуються в положення з мінімальною енергією), в результаті чого відбувається процес пластичної деформації. Крім того, як і у випадку зміни температури, пластичність під дією гідростатичного тиску може змінюватись як еволюційно, так і стрибкоподібно. Кардинальні зміни відбуваються у випадку поліморфних перетворень. Прикладом є перетворення білого високопластичного олова у сіре крихке олово при зниженні температури за атмосферного тиску та перетворення низькопластичного германію і кремнію за тиску 900 МПа та 1200 МПа у високопластичний за кімнатної температури, про що вже згадувалось вище.

Слід зауважити, що аналогічність впливу



Рис. 7. Криві розтягу свинцю при 4.2 К: 1 – нормальний стан; 2 – надпровідність [25].

температури і тиску на пластичні властивості твердих тіл обумовлена їх однаковим впливом на зміщення атомів в кристалічній ґратці. В обох випадках зменшення відстані між атомами сприяє підвищенню пластичності. Це є важливий висновок, оскільки за його допомогою можна пояснити зв'язок, що існує між високими пластичністю і електропровідністю у металах. Про існування такого зв'язку, свого часу, ще висловився Френкель: [11], с.339 "Метали, в особливості монокристалічні, до їх механічної обробки (тобто наклепу) є найбільш пластичними поміж всіма тілами; якщо з електричної точки зору вони відрізняються від діелектриків своєю електропровідністю (при низьких температурах), то з точки зору своїх механічних властивостей вони настільки ж сильно відрізняються від діелектриків (які стають особливо крихкими за низьких температур) саме своєю пластичністю. Ці обставини безсумнівно вказують на те, що висока пластичність металів пов'язана з наявністю у них колективізованих електронів. Однак природа і походження цієї кореляції залишається незрозумілими."

Існування зв'язку між зовсім різними явищами - пластичністю і електропровідністю обумовлено додатковим зближенням атомів кристалічної ґратки внаслідок дії гідростатичного тиску. При цьому атоми речовини зближаються і потенціальні бар'єри між ними зменшуються, в результаті електрони легко можуть пересуватись від атома до атома. Наслідком делокалізації електронів є електропровідність. Теоретично делокалізацію електронів можливо викликати у будь-якій речовині за достатнього зближення атомів під дією ВГТ. Також внаслідок зближення атомів кристалічна ґратка втрачає стійкість. Тому під дією ВГТ всі тверді тіла перетворюються у пластичні і електропровідні.

Не дивлячись на те, що причиною зв'язку пластичності і електропровідності є додаткове зближення атомів кристалічної ґратки, природа цих явищ різна. Електропровідність є наслідком перекриття зони валентних електронів із зоною провідності, а пластичність - наслідком перетворення стійкої ґратки у нестійку.

Метали відносяться до пластичних речовин, у яких валентні електрони делокалізовані. Тобто, для

металів є характерними всі ті властивості, що мають неметалічні тверді тіла під дією ВГТ. Це дає підстави припустити, що в металах найближчі атоми додатково зближенні, подібно до атомів твердих тіл за високого гідростатичного тиску. А це означає, що кристалічна ґратка металів є нестійкою. Про додаткове зближення атомів в металах на відстань менше рівноважної згадується в роботах [12-14].

Раніше в роботі [15,16] була запропонована модель, відповідно до якої відстань між атомами у металах є вкороченою в наслідок сферичної симетрії потенціалу міжатомної взаємодії і його дальності. Такий тип потенціалу обумовлює виникнення сил притягання між атомами і їх дальніми сусідами, які врівноважуються силами відштовхування між атомами і їх першими сусідами при їх зближенні. Тобто метали внаслідок специфіки міжатомної взаємодії стискаються за рахунок внутрішніх сил, подібно як діелектрики внаслідок дії гідростатичного тиску. При цьому як перші так і другі стають електропровідними і пластичними.

Слід відмітити, що у випадку крихких матеріалів ефект тиску виступає феноменологічно більш чітко, так як ці матеріали одержують нову якість - пластичність, тоді як у матеріалів, які є пластичними у звичайних умовах, спостерігаються лишень більш або менш суттєві кількісні зміни. Це пов'язано з тим, що у крихких матеріалів кристалічна ґратка у відсутність ВГТ є стійкою, а в металах – є нестійкою. На двовимірній кристалічній ґратці стійка і нестійка ґратка моделюється за рахунок різних потенціалів міжатомної взаємодії – сферично-симетричного, що властивий для металів, і асиметричного - властивого для крихких матеріалів (рис.5 і рис.3 відповідно, лінія 1). Під дією ВГТ двовимірна ґратка, що моделює крихкі тіла, перетворюється зі стійкої в нестійку (рис.3, лінія 2 і 3) в той час як нестійка ґратка, що моделює метал (рис. 5), змінює тільки ступінь нестійкості (рис.5, лінія 1 і 2).

Кількісні зміни пластичності у металах під дією ВГТ пов'язано не тільки ступенем дестабілізації кристалічної ґратки, але й зі структурними змінами в їх будові та наявністю дефектів. Оскільки дефекти будови по різному змінюють відстані між атомами кристалічної ґратки, то їх вплив на пластичність слід розглядати в двох аспектах. Такі дефекти як міжвузлові атоми чи екстраплощини дислокацій викликають зменшення міжатомної відстані у кристалі, тому вплив цих дефектів на локальну область матеріалу у місці їх розміщення аналогічний впливу гідростатичного тиску. Такі дефекти підвищують пластичність матеріалу в локальних областях. Що стосується дефектів, які сприяють зростанню параметра ґратки – вакансії, «розріджена» область матеріалу біля ядра дислокації, мікропори і т.д., то вони переважно знижують пластичність. Кількість останніх значно більша, в результаті чого в процесі пластичної деформації відбувається «розрихлення» матеріалу (збільшення відстані між атомами ґратки). Експериментальні дані свідчать, що у металах після пластичної деформації зменшується густина внаслідок збільшення відстані

між атомами в локальних областях матеріалу [17-21]. При цьому електропровідність падає у декілька разів [22-24]. «Встановлено, що об'ємне пластичне «розрихлення» як при циклічному так і при статичному деформуванні збільшується у випадку збільшення пластичної деформації» с.41 [20]. Отже у металах пластична деформація приводить до локального збільшення параметра кристалічної ґратки, внаслідок чого знижується електропровідність і пластичність. “У результаті холодної деформації переважно збільшується міцність, межа течіння, твердість матеріалів і зменшується пластичність, електропровідність і густина” с.317, [22].

Якщо ж піддати метал відпалу, то в наслідок зменшення кількості дефектів, пластичність, густина та електропровідність металів відновлюється (рис.6)[22].

Наведені вище експериментальні дані свідчать про вплив дефектності будови на пластичність і електропровідність металів і визначають їх залежними від міжатомної відстані.

Яскравим прикладом зв'язку електропровідності з пластичністю у металах є експериментальні дані [25], що засвідчують зниження межі текучості монокристалів свинцю при переході їх у надпровідний стан (рис.7).

Таким чином зв'язок пластичності і електропровідності обумовлений зміною параметра ґратки і свідчить про їх залежність у першу чергу від електронної структури матеріалу. Незалежно чи це тверді тіла під дією ВГД, чи метали, додаткове зближення атомів викликає делокалізацію електронного газу і впливає на стійкість кристалічної ґратки. Внаслідок цього вони стають електропровідними і пластичними. У відсутність ВГД неметалічні матеріали втрачають ці властивості. Що стосується металів, то у них втрата цих властивостей відбувається частково в місцях дефектної будови або під час процесу пластичної деформації за рахунок генерації різного роду дефектів.

Загалом пластичність твердих тіл залежить не тільки від структури твердих тіл, але і від їх електронної структури, тобто від типу хімічного зв'язку. Пластичність найбільш характерна для речовин з металевим типом зв'язку, у той час як речовини з іншими типами зв'язку мало пластичні і крихкі. При цьому потрібно зазначити, що тип зв'язку є основним чинником, що визначає пластичність твердих тіл, у той час як структурний чинник є другорядним. Так, дислокації присутні в іонних, ковалентних і металевих кристалах, однак тільки для металів характерна висока пластичність.

Зв'язок електронної структури твердих тіл з їх механічними властивостями – міцністю і пластичністю розглянуто у конфігураційній моделі речовин, яка створена академіком Самсоновим зі співробітниками [26]. Відповідно цієї моделі вважається, що у конденсованому стані речовин можливо співіснування двох підсистем валентних електронів – частково локалізованих і

колективізованих, що визначає міцність і пластичність речовин. Академік Архаров з співробітниками [27] на основі цієї моделі прийшли до висновку, що у металах можливе співіснування областей з високим ступенем делокалізації валентних електронів (області правильної будови кристалічної ґратки), для яких характерним є металічний зв'язок, і областей, де валентні електрони більш локалізовані (дефектні області матеріалу), для яких характерний ковалентний зв'язок. Відповідно у металах є області більш пластичні і менш пластичні.

Саме додаткове зближення атомів сприяє делокалізації електронів та дестабілізації кристалічної ґратки незалежно чи це відбувається під впливом ВГД у діелектриках і напівпровідниках, чи за рахунок специфічної міжатомної взаємодії в металах.

Висновки

1. Результати досліджень двовимірної кристалічної ґратки є свідченням того, що підвищення

пластичності в умовах високого гідростатичного тиску є наслідком втрати її стійкості, що пов'язано зі зменшенням міжатомної відстані.

2. Під дією високого гідростатичного тиску всі тверді тіла стають пластичними і електропровідними. Пластичність виникає внаслідок зміни стійкості кристалічної ґратки, а електропровідність виникає внаслідок перекриття зони валентних електронів з зоною провідності.
3. Існуючий зв'язок між зовсім різними явищами – пластичністю і електропровідністю обумовлено тим, що ці явища виникають внаслідок однієї і тієї ж причини – додаткового зближення атомів.
4. Наявність властивостей пластичності та електропровідності в металах за нормальних умов пов'язано з додатковим зближенням атомів кристалічної ґратки і обумовлено специфікою міжатомної взаємодії.
5. Тип хімічного зв'язку є основним чинником, який визначає пластичність і міцність твердих тіл, тоді як структура їх будови – другорядним.

- [1] Механические свойства материалов под высоким давлением. -Под редакцией Х.Пью. М.:Мир,1973.- 295 с.
- [2] Береснев Б.И. Пластичность и прочность твердых тел при высоких давлениях.- М.: Наука.- 1970. - 274 с.
- [3] Бріджмен П. В. Фізика високого тиску. М.-Л.: ОНТИ, 1935.- 402 с.
- [4] Карпенко Г.В. Про фізико-хімічну механіку металів. - Київ: Наукова думка, 1973.-175с.
- [5] Г.А. Малыгин. Влияние гидростатического давления на аннигиляцию винтовых дислокаций поперечным скольжением в щелочно-галлоидных кристаллах// Физика твердого тела, -1992. - №10 – 34. – С.3200-3010.
- [6] Малащенко В.В., Перетолчина Г.Б., Улицкая Н.Ю. Динамика дислокаций в гидростатически сжатых кристаллах, содержащих дислокационные диполи // XX Петербургские чтения по проблемам прочности. 10-12 апреля, 2012, Санкт-Петербург. Сборник материалов, часть 2. С. 223-225. <http://ea.donntu.edu.ua/handle/123456789/20753>
- [7] Тонков Е.Ю.Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. - -М.:Наука, 1979.-192 с.
- [8] Козак Л.Ю. Дискретні моделі мартенситного перетворення та двійникування в металах// Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 2012. - №5. - С.83-87
- [9] Козак Л.Ю. Пластичность и неустойчивость кристаллической решетки//Металлофизика и новейшие технологии. - 2012. - Т.34, - №5. - С.1529-1545
- [10] П.И.Полухин, С.С.Горелик, В.К. Воронцов Физические основы пластической деформации/ – М.-Металлургия: 1982. - 584 с.
- [11] Я.И. Френкель. *Введение в теорию металов.* Наука, Ленинград. - 1972, 423с.
- [12] Дутчак Я.Й. та ін.Фізика металів.Київ.: НМК ВО, 1993.-162с.
- [13] Пирсон У. Кристаллохимия и физика металов и сплавов.- М.: Мир,1977.- 419с.
- [14] Кан Р. Физическое металоведение, ч.II.-М.: Мир, 1970.-583с.
- [15] Козак Л. Комп'ютерне моделювання зсуву атомної площини у двовимірній кристалічній ґратці// Фізико-хімічна механіка матеріалів. №1, с.114-115, (1999)
- [16] Л.Ю. Козак «Пластичність металів і нестійкість кристалічної ґратки» Івано-Франківськ.: Факел. 146 с. (2004)
- [17] КиттельЧ. Введение в физику твердого тела. - М.: Наука, 1978, 791с.
- [18] Павлов В.А. Физические основы пластической деформации металлов. - М.: Металлургия,
- [19] Смирнов С. В., Богатов А.А., Колмогоров В.А. Исследование пластического разрыхления металла и залечивание деформационных дефектов при отжиге, 1980.-№2.- том49.-с.389-393.
- [20] Рыбакина О.Г., Сидорин Я.С. Экспериментальное исследование закономерностей пластического разрыхления металлов//Механика твердого тела.Изв.АН СССР:1966,№1,с120-124

- [21] Колмогоров В.А., Богатов А.А., Мигачев Б.А., и др. Пластичность и разрушение.-М.: Metallurgy, 1977.- 335 с.
- [22] Миркин Л.И. Физические основы прочности и пластичности.-М.: МГУ.-1968.-537с
- [23] Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов.-М: Мир, 1972.-407с.
- [24] Рижиков В.Г., Троицкий О.А. и др. Электропластическое волочение проволоки из нержавеющей стали. //Тезисы докладов 7 всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ташкент 1979, с.156
- [25] Пустовалов В.В., Старцев В.И., Фоненков В.С. О влиянии сверхпроводящего перехода в монокристаллах свинца на критическое напряжение сдвига// Харьков.: ФТТ, 1969, т.II, с.1382-1384.
- [26] Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Конфигурационная модель вещества.- Киев: Наукова думка, 1975.- 316 с.
- [27] Архаров Б.И., Скрипка Ю.Г., Мархасин Е.С. О значении механизма формирования межатомных связей в сплавах для их прочностных и пластических свойств//ФХММ,1978,№2,с.47-50

L. Kozak, O. Kozak

Influence of a Hydrostatical High-Pressure on Plasticity of Solids

Ivano-Frankovsk State University of the Oil and Gas, Karpatska Str., 15, 76000, Ukraine

On the two-dimensional model of the crystal it was shown that the crystal lattice transform from stable to unstable under the influence of hydrostatical high pressure. As a result of such transformation is intensity the processes of plastic deformation.

It is known that all of solid bodies become plasticity and electric conductivity under the influence of a hydrostatical high-pressure. The reason of it is additional displacement of atoms of a crystal lattice. A high plasticity and electric conductivity of metals occurs due to additional displacement of atoms also. This displacement takes a place due to the specific of the interatomic interaction.

Keywords: high-pressure, crystal lattice, unstable, transformation, conductivity, hydrostatical, plastic deformation.

В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, О.В. Хижняк, О.І. Дудка, І.І. Білик

Захисні титаноалітовані покриття на сталі 40X13

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», 03056, Україна, Київ, вул. Політехнічна, 35, корп. № 9, marina351@rambler.ru

Проведені дослідження щодо нанесення на поверхню сталі 40X13 багатокомпонентних титаноалітованих покриттів в контейнерах з плавким затвором з використанням суміші порошків титану, алюмінію; гідриду титану; титаноалітування сталі 40X13 з попередньо нанесеним шаром TiN; титаноалітування попередньо азотованої сталі в середовищі аміаку. Показана можливість формування на сталі 40X13 покриттів за участю сполук Ti_4Fe_2O , $FeTiAl$, TiN, TiC та перехідної зони. Встановлено розподіл хімічних елементів та мікротвердості за товщиною дифузійних покриттів. Максимальна мікротвердість виявлена для шарів TiC – 31,0-34,0 ГПа; для шарів TiN – 19,5-22,5 ГПа; для зони Ti_4Fe_2O , $FeTiAl$ – 5,0-7,0 ГПа.

Ключові слова: дифузійні покриття, титаноалітування, азотування, сталь 40X13, карбід титану, нітрид титану, нітрид хрому, карбонітрид, мікротвердість.

Стаття постуила до редакції 27.12.2014; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Мартенситна сталь 40X13 має хорошу корозійну стійкість в атмосферних умовах, в низько агресивних середовищах (в слабких розчинах солей, кислот) і відрізняється високими механічними властивостями [1]. В основному сталь 40X13 використовують для виробів, які експлуатують в умовах зношування, в якості ріжучого інструменту, для пружних елементів і конструкцій в харчовій промисловості. Крім того таку сталь використовують для виготовлення форм пресування полімерних матеріалів [1, 2].

Сталь 40X13 знайшла використання після гартування та відпуску. Завдяки невеликій критичній швидкості охолодження сталь можна гартувати на мартенсит на повітрі. Гартування виробів проводять від температури 1050 °С. При цій температурі відбувається розчинення карбиду $Cr_{23}C_6$ в аустеніті. Після гартування сталь має твердість HRC 56-58, після гартування та відпуску при 200-300 °С HRC 50, а після відпуску при 600 °С HRC 32-34 [1, 2].

В теперішній час відомі кілька способів поверхневої обробки сталі 40X13 для підвищення рівня її властивостей [3, 4]. В роботах [4, 6] наведені результати досліджень фазового складу, будови азотованих шарів на великій групі неіржавіючих сталей. Було показано, що при температурі азотування 540 °С дифузійний шар на сталі 40X13 складається з зони сполук – фази Fe_2N , Fe_4N та зони внутрішнього азотування. Висока твердість азотованого шару, яка становить 12,0 - 14,0 ГПа, зумовлена присутністю в дифузійній зоні

карбонітриду $(Cr,Fe)_2(NC)$ та нітриду хрому CrN в дисперсному стані. Слід зазначити, що зростання поверхневої твердості при азотуванні супроводжується падінням корозійних властивостей сталей. Останнє зумовлено зменшенням після азотування концентрації хрому в фериті основи, при утворенні нітридів хрому та формуванні, таким чином, гетерогенної структури.

В роботах [7, 8] запропоновано комплексну обробку сталей, при якій азотування є першим етапом. Після азотування відбувається титаноалітування з утворенням багатошарових покриттів до складу яких входять нітрид TiN, інтерметаліди титану, алюмінію, нікелю, заліза. Структуру, подібну за фазовим складом та будовою можна отримати шляхом титаноалітування сталей з шаром TiN. Шар TiN має високу твердість, а також виконує бар'єрні функції. При титаноалітуванні бар'єрний шар TiN сприяє зростанню на поверхні концентрації алюмінію, зменшенню вірогідності проникнення алюмінію, титану в основу, а елементів основи в покриття. В процесі експлуатації при високих температурах бар'єрні шари гальмують деградацію покриття і таким чином сприяють зростанню жаростійкості.

Певний інтерес в останні роки проявили дослідники до водню, використання якого при ХТО може певним чином вплинути на будову та склад покриттів.

Аналіз робіт [9, 10] дав можливість встановити деякі особливості участі водню у формуванні покриттів на сталях. На початку насичення водень взаємодіє з оксидними плівками на поверхні виробів.

В результаті утворюється чиста, сприятлива для ХТО поверхня сталі. На наступному етапі водень може змінювати активність насичуючого середовища. Наприклад, при азотуванні в аміаку додаткове введення водню зменшує азотний потенціал газової фази [4, 10]. Крім того, в роботах [4, 10] відзначалось, що водень знижує дифузію азоту та вуглецю в сталі відповідно при азотуванні та цементації. В той же час, відомо [1], що водень при контакті із вуглецевими сталями при підвищених температурах сприяє їх знеуглецюванню, а при розчиненні в сталях змінює їх властивості. Таким чином можна зазначити, що вплив водню на процеси дифузійної металізації сталей мартенситного класу в теоретичних і практичних аспектах в повній мірі не вивчено.

Метою роботи є отримання на поверхні сталі 40X13 титаноалітованих покриттів, дослідження впливу азотування, бар'єрного шару TiN, присутності водню в реакційному просторі на фазовий, хімічний склад, структуру, мікротвердість отриманих шарів.

I. Методика

Титаноалітування сталі 40X13 проводили з використанням сумішей порошків титану, алюмінію, гідриду титану, хлористого амонію NH_4Cl , оксиду алюмінію Al_2O_3 в контейнерах з плавким затвором при температурі 1050 °C впродовж 4 годин. Деякі зразки перед титаноалітуванням азотували відомим способом в середовищі дисоційованого аміаку при температурі 540 °C впродовж 20 годин. На частину зразків методом фізичного осадження з газової фази наносили шари нітриду титану TiN. Склади насичуючих сумішей наведені в табл. 1.

Зразки з покриттями були досліджені методами фізичного матеріалознавства. Рентгеноструктурний аналіз проводили на установці ДРОН УМ-1 у мідному монохроматизованому випромінюванні з обробкою результатів програмою Powder Cell 2.2. При проведенні мікрорентгеноспектрального аналізу використали електронний мікроскоп Jeol JSM-6490LV із спектрометром CamScan 4D. Визначення товщини і мікротвердості покриттів проводили на приладі ПМТ-3.

II. Результати досліджень

Результати досліджень фазового та хімічного складів, структури, мікротвердості отриманих покриттів наведено в таблиці 1, рис. 1.

Як було зазначено, на частину зразків перед титаноалітуванням було нанесено шар нітриду титану TiN. Аналіз отриманих результатів показав, що періоди кристалічної ґратки шару даної сполуки

близький до періоду ґратки стехіометричного нітриду ($a = 0,4249$ нм). Останнє підтверджується металографічними дослідженнями. В оптичному мікроскопі сформоване покриття має жовто-золотавий колір, що відповідає сполуці TiN близької по складу до стехіометричного.

В результаті азотування на сталі 40X13 утворюється дифузійний шар, який по будові та властивостям добре відповідає відомим результатам азотування нержавіючих сталей [4, 6]. На поверхні покриття розташовані сполуки Fe_2N , Fe_4N , FeCr_2O_4 , загальна товщина шару яких не перевищує 10,0-15,0 мкм, а мікротвердість досягає 13,0 - 14,5 ГПа. Наступна зона, це зона внутрішнього азотування з товщиною 85,0 - 100,0 мкм. До складу зони входять твердий розчин азоту в α -залізі $\text{Fe}_\alpha(\text{N})$ та нітрид хрому CrN. Присутність останнього в дисперсному стані зумовлює значну мікротвердість зони внутрішнього азотування – 11,0 - 12,0 ГПа. Зв'язування хрому в азотованому шарі в нітрид приводить до збільшення травимості сталі. Максимальна травимість шліфа має місце біля поверхні до центральних зон зразка травимість зменшується.

Показано, що загальною складовою будови титаноалітованих за способами № 3-6 покриттів є присутність на зовнішній стороні сполук FeTiAl , $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$, в яких розчинений в певній кількості хром (табл. 1, рис. 1). Загальна товщина зони сполук, наявність чи відсутність шару певної сполуки, будова та можливість утворення перехідної зони на основі твердого розчину $\text{Fe}_\alpha(\text{Al,Cr,Ti})$ визначаються способом насичення.

Так шар карбіду титану TiC виявився найбільшою товщиною (6,5 мкм) для способу титаноалітування № 3, найменшої (1,5 мкм) – для способу № 5, і відсутній для способу № 6. Причини утворення шару TiC незначної товщини (спосіб № 5) або його відсутності (спосіб № 6) різні.

Можна вважати, що при титаноалітуванні з гідридом титану (спосіб № 4) водень зменшує активність титану в реакційному просторі, а також сприяє знеуглецюванню основи. Сформований за таких умов шар TiC невеликої товщини буде незначним бар'єром для дифузійного проникнення алюмінію в сталь. Відомо, що хром та алюміній стабілізують Fe_α . При досягненні в процесі ХТО необхідної концентрації хрому та алюмінію в аустеніті при температурі 1050 °C відбувається $\text{Fe}_\gamma \rightarrow \text{Fe}_\alpha$ перетворення з подальшим ростом Fe_α кристалів стовбчатої форми в основу (рис. 1). Зростання товщини шару $\text{Fe}_\alpha(\text{Al,Cr,Ti})$ супроводжується внаслідок незначної розчинності в фериті вуглецю витісненням останнього від поверхні. Цілком зрозуміло, що утворена знеуглецьована зона не гартується на мартенсит і негативно впливає на експлуатаційні характеристики сталі з покриттям.

Таблиця 1

Фазовий склад та деякі властивості сталі 40X13 з покриттями

Спосіб №	Вид обробки і режим ХТО: T, °C; τ, години	Зони покриття	Фазовий склад	Параметри кристалічної ґратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа
1.	Азотування: 540; 20	Зона сполук	FeCr ₂ O ₄	a = 0,8321	10,0-15,0	13,0-14,5
			Fe ₂ N	a = 0,4775 c = 0,4401		
			Fe ₄ N	a = 0,3791		
		Зона внутрішнього азотування	Fe _α (N)	a = 0,2871	95,5-100,0	11,0-12,0
			CrN	a = 0,4147		
2.	Нанесення шару TiN(PVD): 500; 1	Зона сполук	TiN	a = 0,4246	5,0-5,5	19,5
3.	Титаноалітування 1050; 3 50%Ti+10%Al+ +36%Al ₂ O ₃ +4%NH ₄ Cl	Зона сполук	FeTiAl	a = 1,2070	4,0-5,0	6,5-7,0
			Ti ₄ Fe ₂ O	a = 1,3262		
			TiC	a = 0,4298		
		Перехідна зона	Fe _α (Al,Ti) Cr ₂₃ C ₆	a = 0,2868	4,5-5,0	4,5
			Fe _α (Ti)	a = 0,2868	5,0-6,0	
			Cr ₂₃ C ₆	-	-	
		Основа	Fe _α	a = 0,2860	-	3,5
Cr ₂₃ C ₆	-		-			
4.	Титаноалітування з гідридом титану: 1050; 3	Зона сполук	FeTiAl	a = 1,2108	14,0-15,0	6,5
			Ti ₄ Fe ₂ O	a = 1,1385		
			TiC	a = 0,4300		
		Перехідна зона	Fe _α (Al,Cr,Ti) Cr ₂₃ C ₆	a = 0,2867	10,0	2,8
			Fe _α (Al,Cr) Cr ₂₃ C ₆	-	75,5	
		Основа	Fe _α	-	-	-
			Cr ₂₃ C ₆	-	-	
5.	Титаноалітування сталі 40X13 з шаром TiN: 1050; 3 50%Ti+10%Al+ +36%Al ₂ O ₃ +4%NH ₄ Cl	Зона сполук	FeTiAl	a = 1,2132	7,0	6,5-6,8
			Ti ₄ Fe ₂ O	a = 1,1372		
			TiC	a = 0,4289		
			TiN	a = 0,4238		
		Перехідна зона	Fe _α (Ti,Al) Cr ₂₃ C ₆	a = 0,2868	10,0	5,5
		Основа	Fe _α Cr ₂₃ C ₆	-	-	45,0
		6.	Азототитаноалітування (азотування: 540; 20 з наступним титаноалітуванням: 1050; 3 50%Ti+10%Al+ +36%Al ₂ O ₃ +4%NH ₄ Cl)	Зона сполук	FeTiAl	a = 1,2140
Ti ₄ Fe ₂ O	a = 1,1380					
TiN	a = 0,4236					
Перехідна зона	Fe _α (TiN) CrN			-	13,0-15,0	7,1-5,0
	Fe _α (N) CrN			-	480,0-500,0	5,5-4,5

Слід зазначити, що шар Fe_α(Al,Cr,Ti) при способах насичення № 3, 5, 6 не утворюється, що зумовлено значною товщиною шарів TiC (спосіб № 3), TiN, TiC (спосіб № 5), TiN (спосіб № 6). Перехідна зона в покриттях 3, 5, 6 з підвищеним вмістом титану і алюмінію існує, але концентрація вказаних елементів недостатня для Fe_γ→Fe_α

перетворення. Можна вважати, що формування зони Fe_α(Al,Cr,Ti) в покриттях № 4 зумовлено незначною товщиною шару TiC і його дифузійною проникністю при ХТО.

Двошарова композиція TiN, TiC виявлено в покриттях № 5. Очевидно, що джерелом вуглецю для утворення шару TiC буде сталь 40X13, а його

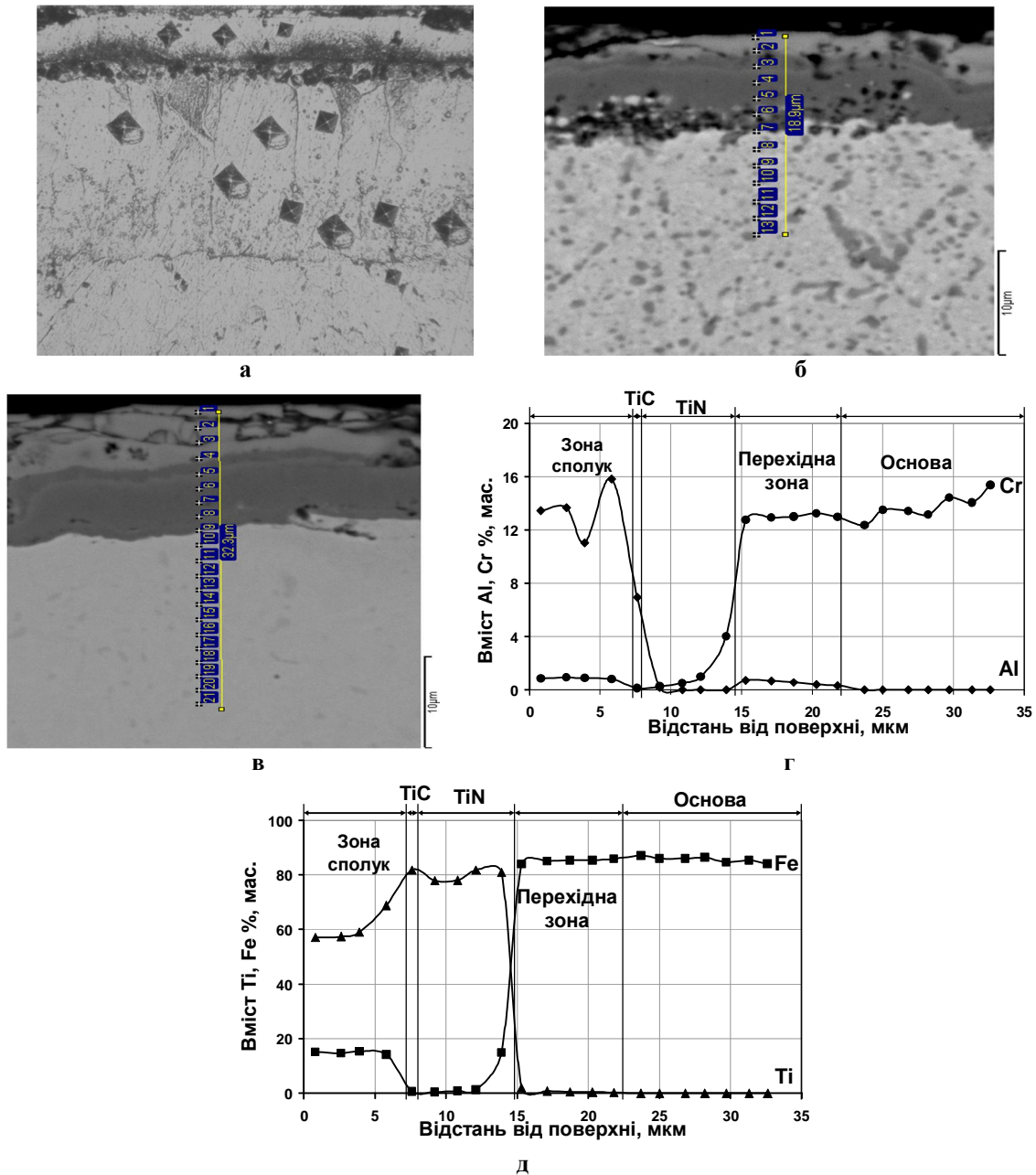


Рис. 1. Мікроструктури покриттів для сталі 40X13: титаноалітування з гідридом титану (а); азоттитаноалітування (б); титаноалітування сталі 40X13 з шаром TiN (в); розподіл хрому, алюмінію, заліза, титану за товщиною титаноалітованої сталі з шаром TiN (г, д).

незначна товщина зумовлена бар'єрною дією шару TiN. В азоттитаноалітованих покриттях (спосіб № 6) при практичній однаковій товщині шару TiN шар TiC відсутній. Аналіз літературних джерел [3, 7, 8] показав, що можливість формування на сплаві шару карбиду титану TiC визначається кількістю вуглецю в основі, а також стабільністю сполуки, яка вміщує вуглець. При температурі 1050 °С вуглець сталі 40X13 входить, вірогідно, до твердого розчину аустеніту, а також до сполуки Cr(NC), яка слабо розчиняється в аустеніті.

Металографічно сполука Cr(NC) виявляються у вигляді сірих включень на світлому фоні, які розташовані в деяких випадках і по границях зерен. В останньому форма цих включень співпадає з формою

границь в площині шліфа, має довжину до 15,0-25,0 мкм, ширину до 0,5 - 2,5 мкм. Товщина перехідної зони з включеннями карбонітриду Cr(NC) після титаноалітування досягає 480,0 - 500,0 мкм, в вміст карбонітриду за границею TiN – перехідна зона становить 12,5 - 15,0 % і плавно зменшується до основи. При цьому, вміст хрому в перехідній зоні виявився більший, ніж в основі, і становить 14,1-14,8 % мас. В роботі [7] показано, що титаноалітування азотованої аустенітної сталі 12X18H10T сприяє повному виведенню азоту основи в шар TiN. Фазовий, хімічний склад відповідають сталі 12X18H10T у вихідному стані. Товщина шарів TiN в покриттях обох типів практично однакова. Велика кількість включень фази Cr(NC) в перехідній

зоні покриттів, запропонованих в роботі, зумовлена вірогідніше за все значною концентрацією азоту в фериті після азотування сталі 40X13. Відомо, що легуючі елементи сталі змінюють розчинність азоту в α -фазі, розчиняються в нітридах заліза, утворюють самостійні нітриди [3, 4]. В сталі 40X13 розчинність азоту в α -фазі досягає 1,9 % [11] замість 0,11 % мас.

При титаноалітуванні за способами № 3 - 6 формуються багат шарові покриття, мікротвердість яких змінюється в широкому діапазоні від 5,0 до 33,6 ГПа. Цілком зрозуміло, що сама висока мікротвердість характерна для шарів на основі фаз проникнення. Для шарів на основі TiN (спосіб № 5, б) мікротвердість становить 19,5-29,5 ГПа, на основі TiC (способи № 3 - 5) – 31,0 - 34,0 ГПа, зони сполук FeTiAl, Ti₄Fe₂O для всіх способів титаноалітування відрізняється в незначній мірі досягає 5,0 - 6,8 ГПа.

Відомо [1, 12], що мікротвердість фаз проникнення залежить від вмісту неметалу в області гомогенності, а також від наявності легуючих домішок заміщення. Значна мікротвердість шарів фаз TiN, TiC відповідає вмісту азоту або вуглецю близьких до стехіометричного, але не відповідає отриманим в роботі періодам кристалічної ґратки цих сполук. Менші в порівнянні з періодами ґратки стехіометричних сполук періоди ґратки шарів TiC, TiN зумовлені присутніми в покриттях алюмінію, хрому, заліза, з атомними розмірами меншими за атомні розміри титану.

В шарі TiC (спосіб № 5), розташованому над шаром TiN, має місце розчинення до 5,0 % мас. алюмінію і невеликої кількості заліза і хрому. Концентрація вказаних елементів в шарах TiC, отриманих за способами № 3, 4, значно менша. Така відмінність зумовлена присутністю бар'єрного шару TiN (способи № 4, 5), який гальмує дифузійних рух

елементів основи до поверхні і насичуючих елементів в основу, впливаючи таким чином на хімічний склад покриттів.

В роботі показана можливість отримання дифузійних титаноалітованих покриттів на сталі 40X13 наступними способами: титаноалітування в порошкових сумішах в контейнерах з плавким затвором; з використанням гідриду титану; з попередньо нанесеним на поверхню сталі методом осадження з газової фази шару TiN; з попереднім азотуванням в середовищі аміаку.

Можна вважати, що отримані в роботі покриття титану та алюмінію за своїм складом, структурою, властивостями можуть бути використані для попередження корозійного руйнування в агресивних середовищах, забезпечення високої зносостійкості і жаростійкості.

Можна вважати, що при температурі ХТО 1050 °С вуглець основи знаходиться у зв'язаному стані в сполуці Cr(NC). Остання практично не розчиняється в аустеніті при титаноалітуванні. Таким чином, формування в покритті шару TiC при відсутності джерела вуглецю стає маловірогідним.

Хижняк В.Г. - д.т.н., професор кафедри «Металознавства та термічної обробки»;
Аршук М.В. - к.т.н., асистент кафедри «Металознавства та термічної обробки»;
Хижняк О.В. - інженер кафедри «Металознавства та термічної обробки»;
Дудка О.І. - к.т.н., доцент кафедри «Металознавства та термічної обробки»;
Білик І.І. - к.т.н., доцент кафедри «Високотемпературних матеріалів і порошкової металургії».

- [1] М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер, Специальные стали (Металлургия, Москва 1985).
- [2] Ю.А.Геллер, Инструментальные стали (Металлургия, Москва 1968).
- [3] Л.Г. Ворошнин, О.Л. Менделеева, В.А. Сметкин, Теория и технологи химико-термической обработки (Новое знание, Минск, 2010).
- [4] Ю.М. Лахтин, Ю.Д. Коган, Азотирование стали (Машиностроение, Москва 1976).
- [5] С.А. Герасимов, Л.И. Куксенова, В.Г. Лаптева, Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов (МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва 2012).
- [6] В.Г. Хижняк, О.В. Більченко, Металознавство та обробка металів 2, 20 (2005).
- [7] В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, Т.В. Лоскутова, І.І. Білик, Металознавство та обробка металів 2(58), 27 (2011).
- [8] В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, Т.В. Лоскутова, М.В. Карпець, Наукові вісті НТУУ «КПІ», 1(75), 118 (2011).
- [9] В.Г. Барьяхтар, Ю.М. Буравлев, А.Г. Милославский, М.П. Кушнир, Водород в диффузионных процессах химико-термической обработки (Наукова думка, Киев, 1999).
- [10] Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.И. Шпис, Теория и технология азотирования (Металлургия, Москва, 1991).
- [11] А.В. Белоцкий, О.Г. Пахаренко, В.Г. Пермяков, И.М. Самсонюк, Украинский физический журнал XIII(10), 1749 (1968).
- [12] Л. Тот, Карбиды и нитриды переходных металлов (Мир, Москва, 1974).

V.G. Khyzhnyak, M.V. Arshuk, O.V. Khyzhnyak, A.I. Dudka, I.I. Bilyk

Protective Coatings on Steel Tytanoalitivani 40X13

National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", 03056, Ukraine, Kyiv, Av. Politechnik, 35, Bldg. Number 9, (093)-767-52-32, marina351@rambler.ru

Past studies on application to the surface of steel 40X13 multi tytanoalitivanyh coatings in containers of consumable shutter using a mixture of powders of titanium, aluminum; titanium hydride; tytanoalitivannya steel 40X13 with pre-deposited TiN layer; tytanoalitivannya pre-nitrided steel among ammonia. The possibility of forming coatings on steel 40X13 involving compounds Ti_4Fe_2O , FeTiAl, TiN, TiC and transition zone. Established distribution of chemical elements and microhardness thickness diffusion coatings. The maximum microhardness detected for layers Tees - 31,0-34,0 GPa; TiN layers for - 19,5-22,5 GPa; for the zone Ti_4Fe_2O , FeTiAl - 5,0-7,0 GPa.

С.П. Новосядлий, В.С. Гузік

Комп'ютерне моделювання арсенід галієвих супер бета-транзисторів на гетероструктурах для швидкодіючих ВІС

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,
м. Іванл-Франківськ, 76018, Україна*

Серед напівпровідників на широті використання в мікроелектроніці для створення цифрових мікросхем арсенід був і залишився основним матеріалом. Разом з тим почали інтенсивно впроваджувати мікросхеми на основі арсеніду галію. Арсенідгалієві мікросхеми в силу високої рухливості носіїв заряду мають частотний діапазон функціонування недосягаючий для мікросхем на основі кремнію (Si).

Ключові слова: супер бета-транзистор, гетероструктура, арсенід галію, кремній, реактори електронно-циклотронного резонансу.

Стаття постуила до редакції 02.12.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Розвиток арсенідгалієвих мікросхем зв'язаний в першу чергу з успіхами в області отриманих субінаномікронихепітаксійних плівок GaAs в тому числі гетероепітаксійних плівок типу GaAs-AlGaAs-GaAs. Високі показники були отримані тут при використанні як метода молекулярно-променевої епітаксії, так і метода НВЧ-епітаксії в реакторах електронно-циклотронного резонансу.

Постановка задачі. Розробка швидкодіючих ВІС на основі транзисторів на гетероструктурах (супер-бета) для застосування їх у комп'ютерних системах.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Для транзисторів на GaAs розроблено декілька основних базових структур, конструкторно-технологічні особливості яких зв'язані з однієї сторони з використанням напівізолюючого GaAs в ролі підкладки, з другої – багатошарових гетероепітаксійних структур. При цьому р-п переходи формуються в процесі епіросту. Інший (другий) метод формування р-п переходів з використанням багатозарядної імплантації домішки і їх активація швидким фотонним відпалом. Для GaAs дононими домішками виступають кремній (Si), селен (Se), сірка (S), олово (Sn), телур (Te), акцепторними-берилій (Be), магній (Mg), цинк (Zn) і кадмій (Cd).

В даній статті подаються фізико-технологічні аспекти формування і моделювання супер бета-транзисторів високої швидкодії для аналогово-цифрової схемотехніки ВІС з використанням процесів варізонного формування емітера та сильнолегованої бази.

I. Класифікація біполярних транзисторів з гетеропереходами на GaAs

Використання структур з гетеропереходами для збільшення інжекції переходів вперше було запропоновано Шотткі ще в 1948 р. Виграш при використанні матеріала з великою шириною забороненої зони для області емітера транзистора був пізніше детально вивчений в 1957 р. в класичній роботі Кремера [3]. Незважаючи на те, що основні положення ідеї про збільшення статичного коефіцієнта підсилення структур біполярного транзистора при використанні гетеропереходів є відносно простими, їх практична реалізація в значній степені визначається природою гетеропереходу, а також характеристиками процесів, що використовуються при їх формуванні, а саме процесів епітаксії та іонного легування. Тому важко дати загальну класифікацію біполярних транзисторів з гетеропереходами.

В ході робіт по створенню біполярного транзистора на GaAs виникли три основні проблеми: 1) вирощення монокристалів GaAs високої частоти і досконалої кристалічної структури; 2) виготовлення дифузійних р-п переходів з малими струмами втрат; 3) формування низькоомних контактів до областей р і n- типу провідності. Ще в 1966р. взірці взірці транзисторів на GaAs, виготовлені з використанням методу двійної дифузії мали коефіцієнт підсилення за струмом рівний 10 для р-р-п транзисторів ≤ 4 для р-п-р транзисторів, а значення граничної частоти

підсилення транзисторів в схемі із загальним емітером досягали менше 600 МГц. Невдачі перших спроб створення біполярних транзисторів на GaAs не перевищує роботу по створенню інших типів транзисторів в першу чергу польових транзисторів із затвором Шотткі. До середини 80 років технологія виробництва таких транзисторів вже затвердилась як найбільш перспективна для виготовлення НВЧ-схем. Технологія формування арсенідгалієвих цифрових ІС/ВІС на основі ПТ із затвором Шотткі хоча і розвивалася дещо повільніше, проте до кінця 80-років стала вже розглядатися як найбільш перспективна для виготовлення швидкодіючих ІС/ВІС.

На протязі 80-тих років було зроблено два важливих удосконалень технології виробництва ПТ на GaAs із затвором Шотткі: використання іонної імплантації для покращення однорідності товщини і концентрації легування активної області приладів та розробка методів вирощування епішарів GaAs великого діаметра (> 76 мм) та підкладок на його основі. Ці досягнення в технології ПТ підвищили зацікавленість до робіт по створенню технології виробництва біполярних транзисторів та ІС на його

основі. Саме в 1978 р. була розроблена технологія іонної імплантації берилію де формування структур діодів з р-n-переходом, які мали дуже малі струми втрат. І саме 1980 рік став рубіконом, коли був створений біполярний транзистор на GaAs з використанням іонної імплантації кремнію (Si) в область емітера і берилію (Be+) в область бази. Такий транзистор був вже виконаний за планарною технологією з малими струмами втрат, що було недосягаючим 15 років назад, коли використовувалась подвійна дифузія.

Ще одним вагомим досягненням у 80 - 90-ті роки стала розробка метода молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ), що дозволила формувати вже структурне ІС/ВІС на основі біполярних транзисторів на підкладках діаметром 50 і 76 мм. Тут важливо підкреслити, що за допомогою методу МПЕ вдалося отримати шаруваті структури -GaAs-AlGaAs, що дозволяють формувати структури різних інтегральних схем з біполярними гетеро структурами. Така універсальність дозволила продемонструвати можливість виготовлення на GaAs ІС/ВІС з біполярними гетеро структурами типу як І²Л, так і ЕСЛ. Крім того, був запропонований цілий ряд

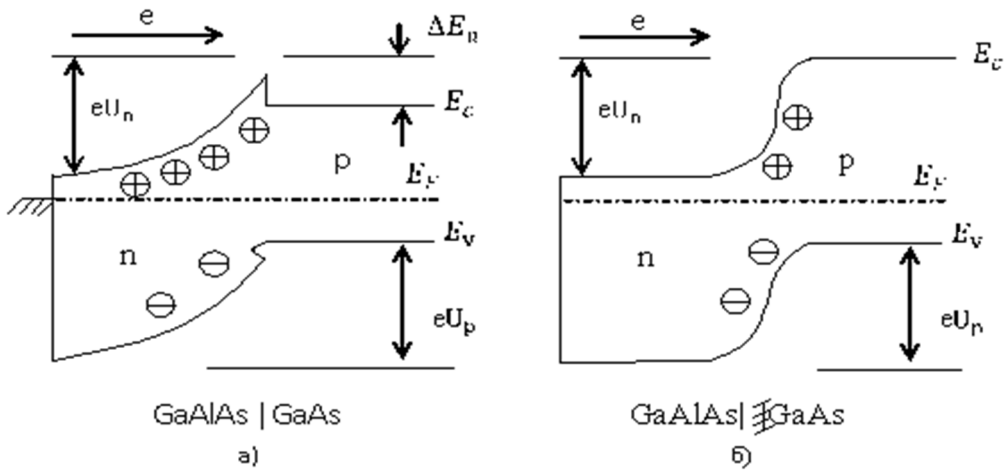


Рис. 1. Зонні енергетичні діаграми для різкого гетеропереходу AlGaAs-GaAs а) і плавного гетеропереходу AlGaAs-GaAs б).

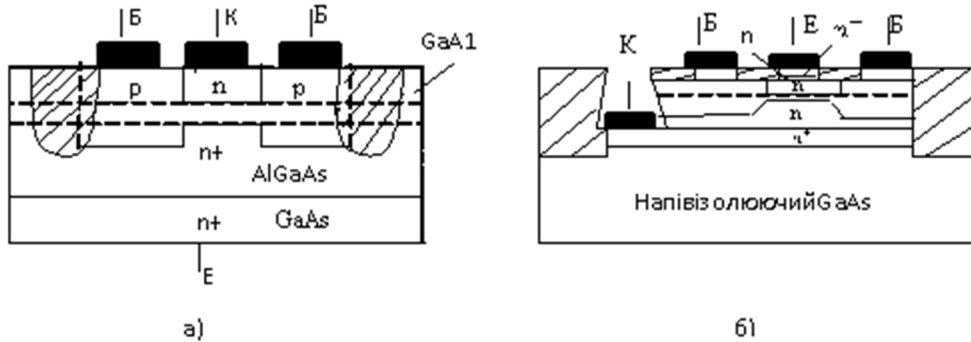


Рис. 2. Структура біполярних транзисторів з гетеропереходами призначені для ІС (ВІС : а) структура з інвертуючим емітером; б) структура з емітером в звичайному включенні.

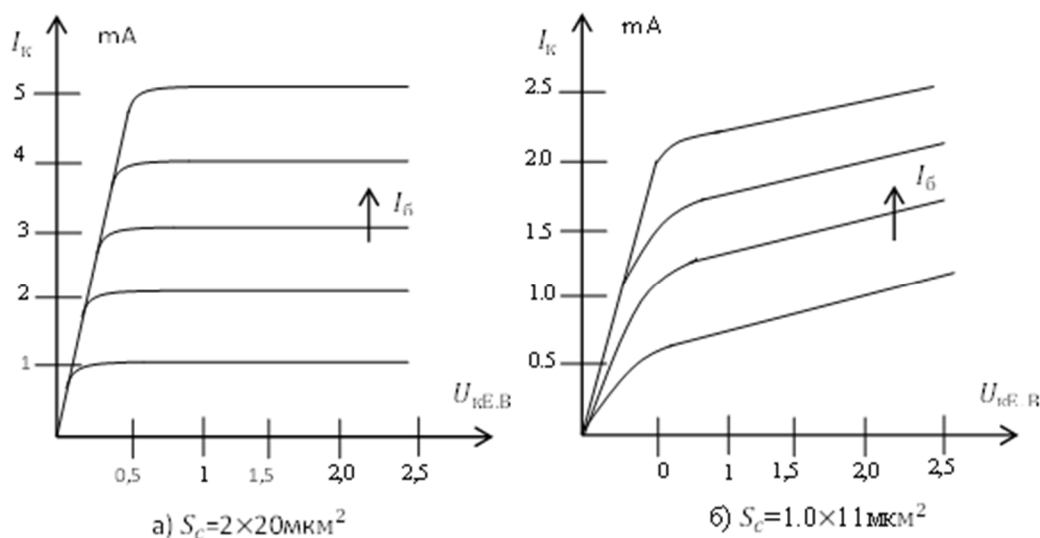


Рис. 3. Сімейство вихідних характеристик біполярних транзисторів з гетеропереходами, виготовлених на структурах AlGaAs -GaAs, сформованими методом епітаксії (МПЕ) а) транзистор із звичайною структурою; б) транзистор з інвертованою структурою, в якого переходи сформовані багатозарядною іонною імплантацією; відрізняються крутизною характеристик.

біполярних ІС, що використовували властивість гетеропереходів, а це вже розроблені нами процеси багатозарядної іонної імплантації та НВЧ- епітаксії в реакторах електронно-циплотроного резонансу (ЕЦР).

На рис. 1. подані зонні енергетичні діаграми двох основних типів гетеропереходів, які використовуються при виготовленні методом МПЕ n-p-n транзисторів з гетеропереходами GaAs-AlGaAs. До першого типу відносяться різкі гетеропереходи, в яких вміст алюмінію різко змінюється на межі між областю емітера (AlGaAs) і областю бази (GaAs). Другий тип складають плавні гетеропереходи. В переходах другого типу концентрація Al на межі областей змінюється від максимальної до нуля на відстані від 20 до 60 нм (варізонна технологія).

В транзисторах з гетеропереходами, зокрема в структурах з двома гетеропереходами, призначення областей емітера і колектора визначається виключно способом включення транзистора в схемі (із загальним емітером, базою чи колектором). Транзистор може працювати в схемі в нормальному режимі, якщо інжектор його верхнього гетеропереходу включено як емітер. В інверсному режимі в ролі емітера використовується захований шар AlGaAs. На рис. 2 подані транзисторні структури, які призначені для роботи в нормальному б) та в інверсному а) режимах.

Транзистори з гетеропереходами, які працюють в нормальному та інверсному режимах, можна виготовити з використанням як ростових епітаксійних методів, так і іонної імплантації. На рис. 3,а зображено сімейство вихідних характеристик транзистора з гетеропереходами фірми RocharedInternational, що працює в нормальному включенні. Переходи такого транзистора виготовлені за допомогою ростових епітаксійних методів.

Сімейство вихідних характеристик транзистора TexasInstruments, що працює вже в інверсному включенні подано на рис. 3,б. Переходи цього транзистора вже сформовані методом іонної імплантації.

Така структура може бути з успіхом використана для побудови деяких типів логічних мікросхем, наприклад елементів інжекційної логіки або швидкодіючої транзисторної логіки.

Комп'ютерне моделювання характеристики і параметрів біполярних гетеротранзисторів (супер бета-транзисторів).

Хоча ми і допускаємо, що основні характеристики транзисторів з гетеропереходами і транзисторів, сформування на базі звичайних однорідних структур, співпадають, між ними існує ряд суттєвих відмінностей причому деякі із цих відмінностей ще до кінця нами не досягнені. Як уже вказувалось вище, механізм переносу носіїв через гетеропереходи ускладнюється наявністю на енергетичній зонній діаграмі розривів в перехідній області гетеропереходу, який не вдається задовільно описати моделлю, що базується лише на дифузійних процесах. Більш того, в моделях, що описують роботу звичайних p-n-переходів, не враховується вплив міжзонної рекомбінації і багаторівневих центрів захоплення носіїв, що відіграють важливу роль в гетероструктурах. В зв'язку з цим виникає питання про можливість розгляду роботи гетеротранзистора в рамках існуючої моделі Еберса-Молла є достатньо загальною для опису в першому наближенні вольтамперних характеристик любого біполярного транзистора методом певної підгонки кривих. Вона є частково справедлива і для транзисторів з плавними гетеропереходами, в яких механізм переносу визначається процесами дифузії. При таких умовах модель Еберса-Молла описує

роботу n-p-n гетеротранзистора (з позначенням рис. 4), наступними залежностями:

$$I_E = -I_{Eнас} \exp[eU_{EB}/kT-1] + \alpha_R I_{Kнас} \exp[eU_{EB}/kT - 1] - I_{BO};$$

$$I_K = +\alpha_F \cdot I_{Eнас} [\exp qU_{BE}/kT-1] - I_{Kнас} [\exp eU_{BK}/kT - 1] - I_{KO}$$

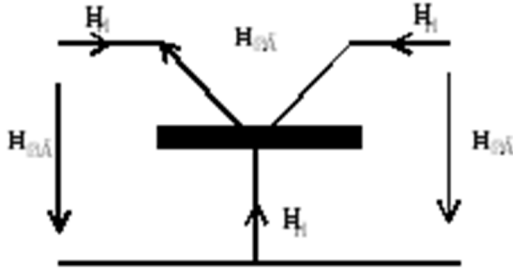


Рис. 4. Позначення напруг і струмів для n-p-n гетеротранзистора.

Тут два додаткових параметра I_{KO} , I_{EO} додані нами до основних виразів для струмів емітера і колектора Ебеса-Молла і дозволяють врахувати струми носіїв, що рекомбінують в збіднених шарах переходів бази-емітер і база-колектор. Врахування цих струмів є особливо важливим для арсенідгалієвих транзисторів, тому що часто вони складають значну долю струму бази навіть при помірно високих рівнях інжекції носіїв заряду з емітера. Величини цих струмів при наявності однорівневих центрів рекомбінації визначаються наступними співвідношеннями:

$$I_{EO} = A_E(en_{iE}W_{BE}/\tau_{BE})\exp(eU_{EB}/2kT-1);$$

$$I_{KO} = A_K(en_{iK}W_{BK}/\tau_{BK})\exp(eU_{KB}/2kT-1);$$

У формулах величини n_{iE} і n_{iK} для транзисторів з гетераструктурами можуть бути різними. Параметри

$$\alpha_F = I_E(n)/[I_E(n)+I_E(p)+A_E(en_{iE}W_{BE}/\tau_{BE})\exp(eU_{EB}/2kT)]$$

$$\alpha_R = I_K(n)/[I_K(n)+I_K(p)+A_K(en_{iK}W_{BK}/\tau_{BK})\exp(eU_{BK}/2kT)]$$

де

$$I_E(n) = I_{Eнас}(n) \exp(eU_{EB}/kT)$$

$$I_E(p) = I_{Eнас}(p) \exp(eU_{EB}/kT)$$

$$I_K(n) = I_{Kнас}(n) \exp(eU_{KB}/kT)$$

$$I_K(p) = I_{Kнас}(p) \exp(eU_{KB}/kT)$$

Якщо рекомбінаційна складова струму в збільшеній області переважає в струмі бази, що є характерним для більшості гетеро транзисторів на GaAs, то коефіцієнт підсилення за струмом із загальним емітером визначається простим співвідношенням

$$h_{EK} = \beta \frac{I_{EK}}{I_{EO}} = \frac{\tau_{BE}}{W_{BE}} \left(\frac{D_n}{A_E e w_B N_A} \right)^{1/2} I_E^{1/2}(n)$$

Експериментальні результати, що отримані в

$I_{Eнас}$ і $I_{Kнас}$ є оберненими струмами насичення для відповідних переходів транзистора при умові, що другий перехід є закорочений на базу. При концентрації легуючих домішок Nd і Na для донорної та акцепторної домішок відповідно і коефіцієнти дифузії дірки D_p і електронів D_n сума електронної і діркової компонент струму насичення є рівні:

Для емітера

$$I_{Eнас} = I_{Eнас}(p) + I_{Eнас}(n),$$

$$\text{або } I_{Eнас} = A_E en_i^2 \left[\frac{D_p}{w_E N_D} \exp\left(-\frac{\Delta E_q}{kT}\right) + \frac{D_n}{w_B N_A} \right]$$

де $\Delta E_q = E_q(AlGaAs) - E_q(GaAs)$

Для колектора

$$I_{Kнас} = I_{Kнас}(p) + I_{Kнас}(n) = A_K en_i^2 \left[\frac{D_p}{w_K N_D} + \frac{D_n}{w_B N_A} \right]$$

де n_i - власна концентрація носіїв в арсеніді галію. Дані співвідношення є справедливими при умові, що глибина залягання областей колектора w_K і емітера w_E , а також товщина областей бази w_B є значно меншими відповідних дифузійних довжин носіїв заряду. Якщо ця умова не виконується, у формули (3) і (4) необхідно ввести необхідні значення дифузійної довжини. Із виразу (3) випливає, що для стандартного n-p-n – транзистора на AlGaAs – GaAs діркова компонента струму I_e нас може бути зменшена до 1,0 - 1,5 В за рахунок збільшення доли алюмінію в AlGaAs-область емітера з тим, щоб виконувалась умова $\Delta E_q \gg kT$.

Коефіцієнт підсилення за струмом в схемі із загальною базою для прямого і зворотнього струму $\alpha_F \alpha_R$ при умові, що рекомбінаційна складова струму в збідненій області є значно більшою, ніж в нейтральній області бази, визначаються співвідношеннями:

результаті наших досліджень підтверджують, що при низькому рівні інжекції коефіцієнт підсилення β є пропорційний квадратному кореню від величини струму емітера. При достатньо великих струмах емітера коефіцієнт підсилення $\beta = h_{EK}$ стає вже постійною величиною і визначається співвідношенням:

$$\beta = \alpha_F / (1 - \alpha_F) = \frac{I_E(n)}{I_E(p)}$$

В більшості сучасних біполярних транзисторів з гетеропереходами AlGaAs-GaAs перехід від режиму роботи, в якому переважає рекомбінаційна сила струму бази, до режиму з домінуючою дифузійною складовою струму проходив при густині струму в межах 10 – 100 А/см². Сьогодні інтенсивно

досліджуються способи виникнення рекомбінаційних струмів. Це використання гетерних технологій для зменшення дефектності зарядового стану в забороненій зоні збідненої області р-n- переходом. Тоді

$$\beta_{max} = \frac{N_{DE} V_{nE}}{N_{AB} V_{pE}} \exp(\Delta E_q / kT) \quad (8)$$

коефіцієнт підсилення за струмом в схемі із загальним емітером визначається не тільки концентраційними профілями емітера і бази, але і швидкостями електронів в базі і дірок в емітері та градієнтом забороненої зони емітера і бази. Це дозволяє отримувати β величиною 10^4 - 10^5 , що на Сідосягті є проблематичним.

Сьогодні розуміння причин виникнення рекомбінаційного струму та повністю не визначені, то в більшості логічних схем з біполярними гетероструктурами на GaAs задаються густини струмів на рівні 1800 А/см^2 . А це для транзистора з площею емітера 10 мкм^2 і 1 мкм^2 відповідає мінімальна величина струму зміщення в 10 і 1 мкА . Тут як тестовий елемент гетера використовують холлотрон. А тепер повернемося до моделювання характеристик переключення біполярного гетеротранзистора часів затримки і наростання імпульсів.

Час затримки переключення біполярного транзистора в значній степені визначається значенням частоти f_T , на якій коефіцієнт підсилення за струмом є рівні 1 . В першому наближенні час затримки інвертора з коефіцієнтом розв'язування по виходу, рівний 1 , задається виразом

$$t_3 = \frac{1}{2\pi f_T} = (C_{EB} + C_{параз})(q_m + w_B^2 / 2D_n) \quad (9)$$

де $q_m = \frac{eI_K}{kT}(1 + R_{Еконт} eI_K / kT)$, час переносу носіїв через базу τ_B рівний $\tau_B = w_B^2 / 2D_n$

В цих співвідношеннях C_{EB} представляє собою ємність переходу емітер-бази а $C_{параз}$ - загальна паразитна ємність, що включає в себе ємності переходу колектор-база, між'єднань і ізоляції. Величина $R_{Еконт}$ є рівне опору контакту до області емітера. Величина g_m для біполярного транзистора є пропорційна струму колектора і, відповідно, може змінюватись на декілька порядків. Тим не менш існує два випадки для величини параметра граничної частоти f_T . Так при малих значеннях $I_K q_m = eI_K / kT$, час затримки перелючено визначається головним чином першим додатком у виразі (9). При великих значних колекторного струму $g_m = 1 / R_{Еконт}$ і в залежності від величини $R_{Еконт}$ величина часу затримки визначається або першим додатком виразу (9), тобто $R_{Еконт}(C_{EB} + C_{параз})$, або часом переносу носіїв заряду через базу:

$$t_3 = R_{Еконт}(C_{EB} + C_{параз}) + w_B^2 / 2D_n. \quad (10)$$

Для сучасних біполярних транзисторів з гетеропереходами AlGaAs-GaAs (супер бета-транзисторів), виготовлених методом МПЕ або НВЧ-епітаксії, випадок малого струму колектора

відповідає густині струму $< 100 \text{ А/см}^2$, то час затримки переключення визначається виразом (10). Тому ми можемо вже констатувати, для формування біполярних гетеротранзисторів (супер бета-транзисторів), які є придатні для створення схем, що мають надвисоку швидкість переключення, необхідно не тільки зменшувати опір базової області ($N_B > N_E$) селективним її легуванням багатозарядною імплантацією берилію (Be^{++}) та всі складові паразитної ємності (колектора, між'єднань, ізоляції), але і до суттєвого зменшення опору контактного опору емітера (n^+ -область).

А визначення факторів, що визначають величину часу наростання в біполярному транзисторі на гетеропереході є значно складнішою задачею. Взагалі то кажучи, час наростання зв'язаний з величиною параметра f_{max} транзистора. Чим вища частота f_{max} , тим легше досягти менших значень часу наростання в логічних схемах. Тому для визначення частоти f_{max} використаємо наступне значення співвідношення:

$$f_{max} = \sqrt{f_T / \ln(R_{контБ} C_E + \frac{R_{BE} C_{BE}}{2} + R_B C_{БК})} \quad (11)$$

де $R_{контБ}$ величина опору контакту до області бази, R_B - внутрішній опір бази; R_{BE} - опір зовнішнього кола бази; C_E , C_{BE} , $C_{БК}$ - складові ємності колектор-база, які зв'язані із загальним, зовнішнім і внутрішнім опором бази. Тобто величина f_{max} визначається не тільки граничною частотою f_T , але і активними складовими електронів транзистора і його ємностей. При використанні біполярних транзисторів в перемикаючих схемах час наростання залежить як від величини f_T , так і від параметрів зовнішніх кіл джерела сигналу і кола навантаження. Для типових параметрів джерел сигналу перемикаючих схем час наростання $t_{нар}$ може бути поданий як функція частоти f_T , коефіцієнт підсилення транзистора за схемою із загальним емітером β і відношення струму навантаження I_K до опраляючого струму бази I_B .

$$t_{нарост.} = \frac{1}{2\pi f_T} \beta \ln \left(1 - \frac{I_n}{\beta I_B} \right)^{-1} \quad (12)$$

де $\frac{E_K}{\beta I_B}$ - визначає фактор перенавантаження.

Тобто, для зменшення часу наростання $t_{нар}$ необхідно збільшувати f_T - граничну частоту супербета-транзистора, яка досягається величини 100 ГГц варізонною структурою емітера і селективно легованою базою зарядною багатозарядною імплантацією.

II. Аналіз базової структури логічних елементів на БГТ і їх топології

На базі БГТ n-p-n- типу з інвертованим емітером, схематично зображених на рис. 5. Можна виготовити три типи логічних елементів високої швидкодії

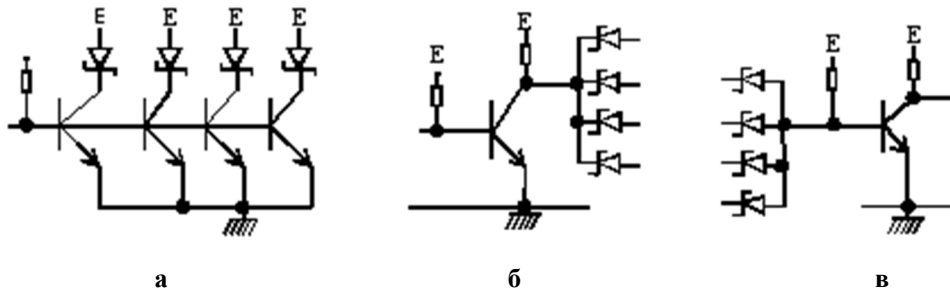


Рис. 5. Типи логічних схем на біполярних транзисторах з гетеропереходами на основі AlGaAs з інвертуючим емітером: а) -I²Л; б) БТЛ; в) ТТЛ. з використанням діодів Шотткі.

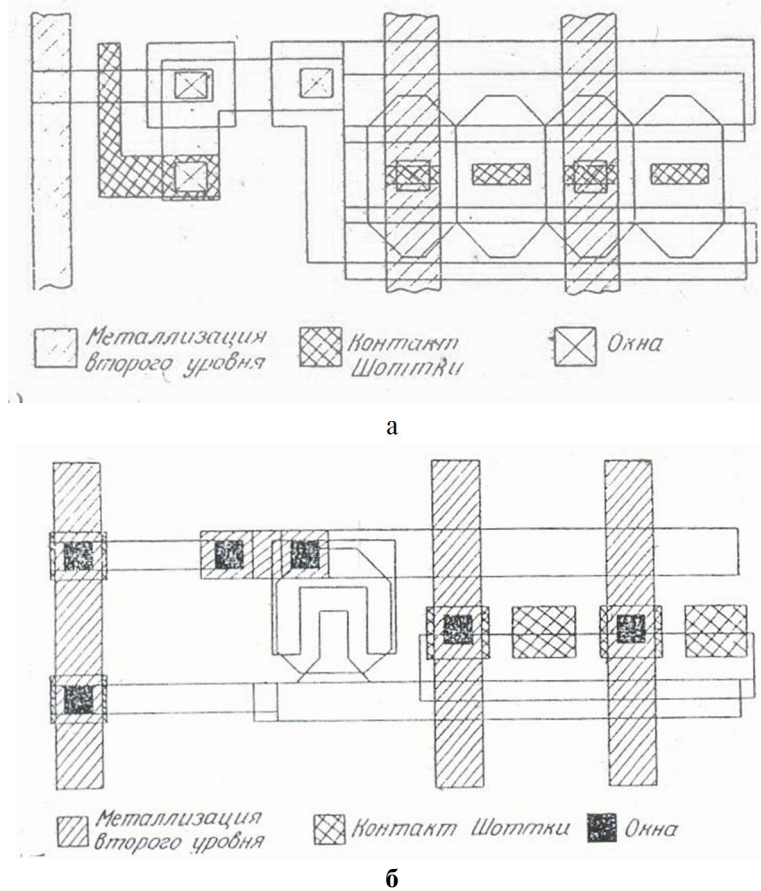


Рис. 6. Топологія елемента I²Л а) і топологія елемента БТЛ б) (для порівняння площі).

Два перші з них - елементи високоякісної інтегральної інжекційної логіки -I²Л і швидкодіючої біполярної транзисторної логіки (БТЛ), а третя - схема ТТЛ, які були запропоновані схемотехніками фірмою Texas Instruments. В логічних схемах -I²Л вихідні діоди Шотткі включені безпосередньо в коло колекторів перемикаючих транзисторів. В схемах швидкодіючої транзисторної логіки (БТЛ) вихідні діоди Шотткі вже структурно відділені від перемикаючих транзисторів, що дозволяє використовувати транзистори значно менших розмірів, які відповідно мають меншу ємність переходу емітер-бази (C_{EB}), що збільшує їх швидкодію.

На рис. 5,а показана топологія елемента -I²Л. Характерний мінімальний розмір контактів

Шотткі складає 2 мкм., омічних контактів 3 мкм., розмір наскрізних вікон є рівний 3x3 мкм², ширина струмопровідних дорожок 5 мкм. Тоді весь елемент займає топологічну площу 25 * 66 мкм² (1600 мкм²). На рис. 5,б вже приведена топологія швидкодіючого транзисторного елемента (БТЛ). В схемотехніці показники елемента БТЛ використовуються резисторне навантаження (R), а не польові транзистори з бар'єрами Шотткі (тобто активне навантаження), мінімальний характерний розмір складає 3 мкм. Тоді загальна площа, що займає такий логічний елемент складає 1800 мкм² (72*2 мкм²). Якщо провести масштабування з коефіцієнтами 3, то їх площі зрівняються на рівні 600 мкм², а з коефіцієнтом 5, їх площа буде вже на рівні 300 мкм².

Розглянемо тепер величину мінімального коефіцієнта за струмом в елементах БТЛ, яка визначається їх здатністю пропускати повний струм навантаження, який тече в колекторах транзисторів. Ця вимога виражається нерівністю:

$$\beta_{min} \geq \left(\frac{R_B}{R_K}\right) \left(\frac{E_K - U_{нас}}{E_K - U_D}\right) + \left(\frac{E_K - U_{нас} - U_{дш}}{E_K - U_B}\right) KPB \quad (13)$$

де E_K - напруга живлення, $U_{нас}$ - напруга насичення колектора на перетинаючому транзисторі; U_D - спад напруг на р-п-р переході діода, $U_{дш}$ - спад напруги на діоді Шотті, R_B - навантажувальний резистор в полі бази логічного елемента, що задає робочу точку; R_K - опір навантаження в полі колектора; КРВ- коефіцієнт розвітлення за виходом.

Як бачимо із виразу (13), що величина мінімального допустимого коефіцієнта підсилення БГТ за струмом залежить від співвідношення опорів навантаження в колі бази і колектора $\frac{R_B}{R_K}$, а також від коефіцієнта розвітлення за виходом КРВ. Якщо протягом $\frac{R_B}{R_K}$, $E_K=2,0$ В, $U_B=1,2$ В, $U_{нас} = 0,1$ В, $U_{бш} = 0,4$ В, то мінімально допустиме значення коефіцієнта підсилення за струмом БГТ елемента БТЛ є рівний 4; 5,5; 7,2 і 12,4 для коефіцієнтів розвітлення 1, 2, 4 і 8 відповідно. Сформулювати вимоги до величин коефіцієнта підсилення за струмом транзисторів елемента I^2L є дещо складнішою, ніж для випадку БТЛ. Транзистори елементів I^2L повинні мати коефіцієнт підсилення за струмом приблизно в 2-3 рази вищим, ніж в елементах БТЛ. Це є необхідним для нормальної роботи елемента I^2L в першому випадку, тобто коли тільки один із його виходів є підключеним до навантаження.

Тут слід зауважити наступне, що при

використанні нерівності (13) коефіцієнт підсилення транзистора необхідно вимірювати в робочій точці, що знаходиться поблизу режиму насичення, бо транзистор працює в ключовому режимі.

Висновки

Сформульовано основні вимоги до побудови структури супер бета-транзистора на арсеніді галію на варізонній структурі емітера та селективно легуваній базі.

Проведено комп'ютерне моделювання характеристик і параметрів біполярного транзистора на основі гетеропереходу з використанням відомих співвідношень Еберса-Молла.

Визначено долю Al в структурі $Al_xGa_{1-x}As$, $x = 0,25 - 0,33$ та співвідношення коефіцієнта підсилення за струмом в схемі із загальним емітером супер бета-транзистора на GaAs для схемотехніки при використанні в диференціальних каскадах операційних підсилювачів, компараторів та логічних схемах.

Встановлено оптимальну структуру логічних елементів та їх топологія для забезпечення їх максимальної швидкодії та мінімальне значення коефіцієнта підсилення за струмом БГТ в режимі насичення схеми із загальним емітером.

Досягнуто низький контактний опір до p-областей за рахунок осадження плівок золота і сплава AuGe-Ni до n- і p-областей за рахунок плівки золота і сплава AuZn з використанням взривної літографії та іонного фрезерування.

- [1] С.П. Новосядлий, Суб-і наномікронна технологія структур ВІС (Місто НВ, Івано-Франківськ, 2010).
- [2] Арсенідгалію в мікроелектроніці. Під ред. Д. Айнсоруна, (1988).
- [3] С.П. Новосядлий, Фізика і хімія твердого тіла 3(4), 710 (2002).
- [4] У. Тілл, Інтегральні схеми. Матеріали, прибори, виготовлення. Пер с англ, под.ред. М.В. Гальнезна (Мир, Москва, 1981).
- [5] С.П. Новосядлий, В.М. Бережанський, Східно-Європейський журнал передових технологій 1(25), 40 (2007).
- [6] С.П. Новосядлий, Східно-Європейський журнал передових технологій 4/5(64), 1(2013).
- [7] С.П. Новосядлий, Ю.В. Возняк, Фізика і хімія твердого тіла 2(13), 416(2012).

S.P. Novosyadlyi, V.S. Huzik

Computer Simulation of Gallium Arsenide Super Beta Transistors Heterostructures for High-Speed BIS

Vasyl Stefanyk Precarpatin National University, Str. Shevchenko, 57, Ivani-Frankivsk, 76018, Ukraine

Among the semiconductor in latitude use in microelectronics for digital circuits silicon has been and remains the main material. However, today began intensively implemented circuits based on gallium arsenide. Gallium arsenide circuits of the high charge carrier mobility with a frequency range of operation of reach for chips based on silicon (Si).

Keywords: super beta-transistor, heterostructure, gallium arsenide, silicon, reactors electron-cyclotron resonance.

В.В. Борик

Автоматизація розрахунків площ можливого і ширини прогнозованого хімічного забруднення з використанням об'єктно-орієнтованого програмного середовища

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: vvicbor@gmail.com

Створено програмний код в середовищі Visual Basic Application для MS Office, що дозволяє автоматизувати розрахунок площ зон можливого і прогнозованого хімічного забруднення при аваріях на хімічно небезпечних об'єктах (ХНО) з витоком хімічно небезпечних речовин (ХНР).

Ключові слова: цивільний захист, безпека життєдіяльності, потенційно небезпечний об'єкт (ПНО), об'єкт підвищеної безпеки (ОПН), аварії, хімічно небезпечні речовини (ХНР), хімічно небезпечний об'єкт (ХНО), прогнозована зона хімічного забруднення (ПЗХЗ), зона можливого хімічного забруднення (ЗМХЗ), VBA.

Стаття постуила до редакції 15.03.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

У зв'язку із колосальним, прогресуючим ростом антропогенного впливу, зокрема галузей промисловості, що використовують в технологічних процесах аварійно хімічні небезпечні речовини (АХНР) все більш актуальною постає завдання розробки методів і засобів захисту людини і природного навколишнього середовища від токсичної дії ХНР особливо при аваріях. До таких потенційно небезпечних об'єктів (ПНО) чи об'єктів підвищеної безпеки (ОПН) відносять підприємства хімічної, гірничої, гірничо-збагачувальної промисловості, металургії, особливо кольорової, транспорту, інтенсивного сільськогосподарської, харчової галузей, комунальної інфраструктури життєзабезпечення тощо [1-3].

I. Методика прогнозування площ зон можливого і прогнозованого а також і ширини прогнозованого хімічного забруднення з використанням VBA

До заходів спрямованих на захист населення і персоналу від вражаючої дії токсичних речовин відноситься оперативне прогнозування напрямку, площі, швидкості поширення первинної і вторинної

хмар ХНР, які залежать від багатьох факторів, зокрема: виду ХНР, класу токсичності, маси, загальної площі випаровування, напрямку, швидкості вітру, температури повітря, коефіцієнту стійкості вертикального стовпа повітря (СВСП), відстаней до населених пунктів чи селітебних зон, щільності населення [2].

Визначення параметрів зон хімічного забруднення під час аварійного прогнозування здійснюється наступним чином.

Розмір зони можливого хімічного забруднення (ЗМХЗ) приймається як сектор кола, форма і розмір якого залежать від швидкості та напрямку вітру, і розраховується за емпіричною формулою:

$$S_{\text{ЗМХЗ}} = 8,72 \cdot 10^{-3} \cdot \Gamma^2 \cdot \varphi, \text{ км}^2, \quad (1.1)$$

де Γ – глибина зони табл. 1.

φ – коефіцієнт, який умовно дорівнює кутовому розміру зони табл. 2.

Розмір зони прогнозованого хімічного забруднення (ПЗХЗ)

$$S_{\text{ПЗХЗ}} = k \cdot \Gamma^2 \cdot N^{0,2}, \text{ км}^2, \quad (1.2)$$

де k – коефіцієнт стійкості вертикального стовпа повітря (СВСП) табл. 3.

N – час на який розраховується глибина ПЗХЗ табл. 4.

Ширина ПЗХЗ:

$$\begin{aligned} & \text{- при інверсії } Ш_{\text{ПЗХЗ}} = 0,3 \cdot \Gamma^{0,6}, \text{ км}; \\ & \text{- при ізотермії } Ш_{\text{ПЗХЗ}} = 0,3 \cdot \Gamma^{0,75}, \text{ км}; \\ & \text{- при конвекції } Ш_{\text{ПЗХЗ}} = 0,3 \cdot \Gamma^{0,95}, \text{ км}, \end{aligned} \quad (1.3)$$

Таблиця 1

Глибина розповсюдження хмари забрудненого повітря у разі аварії на хімічно небезпечних об'єктах та транспорті, км

Кількість НХР, т	Т _{повітря} , °С	ІНВЕРСІЯ											
		ХЛОР						АМІАК					
		швидкість вітру, м/с											
		1	2	3	4	5	10	1	2	3	4	5	10
0,5	-20	2,65	1,65	1,45	1,30			< 0,5					
	0	2,85	1,85	1,55	1,40								
	+20	3,15	2,05	1,65	1,50								
1,0	-20	4,25	2,70	2,15	1,90			< 0,5					
	0	4,65	2,90	2,30	2,05								
	+20	4,80	3,00	2,40	2,10								

Таблиця 2

Коефіцієнт φ, який залежить від швидкості вітру

м/с	< 1	1	2	>2
φ	360	180	90	45

Для оперативного планування приймається φ= 360°.

Таблиця 3

Коефіцієнт (к), який залежить від ступеня вертикальної стійкості повітря (СВСП)

Інверсія	Ізотермія	Конвекція
0,081	0,133	0,235

Таблиця 4

Час випаровування (термін дії джерела забруднення) для деяких НХР, год

№ з/п	Найменування НХР	Швидкість вітру	Характер розливу											
			“вільно”						“у піддон”					
			Н=0,05 м						Н=1 м				Н=3 м	
			температура повітря, °С											
			-20	0	20	40	-20	0	20	40	-20	0	20	40
1	хлор	1	1,50						23,9				83,7	
		2	1,12						18,0				62,9	
		3	0,90						14,3				50,1	
		4	0,75						12,0				41,8	
		5	0,65						10,2				35,8	
		10	0,40						6,0				20,9	
2	аміак	1	1,40						21,8				76,3	
		2	1,05						16,4				57,4	
		3	0,82						13,1				45,7	
		4	0,68						10,9				38,2	
		5	0,58						9,31				32,6	
		10	0,34						5,45				19,1	

Для забезпечення швидкості і автоматизації обчислень при оперативному прогнозуванні площ ЗМХЗ і ширини ПЗХЗ запропоновано використати Visual Basic Application для MS Office (Excel).

Алгоритм створення VBA script.

Створюємо Userform, заповнюючи її об'єктами ComboBox, Label, TextBox CommandButton та програмуємо для цих об'єктів необхідні процедури.

Параметри для розрахунку ЗМХЗ є множиною дискретних значень, а саме вид НХР (хлор, аміак), тип ВСПС (інверсія, ізотермія, конвекція), маса НХР (0,5, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 50 т), швидкість вітру (1, 2, 3, 4 м/с), температури повітря (-20°, 0, +20° С), висота обвалювання (0,05, 1, 3 м)

Прописуємо коди процедур для об'єктів TextBox, що здійснюють вибір значень глибини проникнення Г та часу випаровування N в залежності від вище наведених змінних параметрів.

Для визначення глибини зони ураження згідно табличних в залежності від множини параметрів застосовуємо вкладену багаторазову процедуру Case...Select.

Приклад конкретного використання. Вихідні параметри: внаслідок аварії на ХНО на місцевості розлилося 5 т хлору. Швидкість вітру – 2 м/с, СВСП – інверсія, висота обвалювання 0,05 м. Температура повітря -20°С. Загальний вигляд Форми користувача VBA для вище наведеного прикладу подано на рис. 1. Вибір параметрів здійснюється з випадючих списків ComboBox(ів), які в свою чергу використовуються по черговості зверху вниз у Формі користувача. Слід зауважити, що у випадку повторної зміни вибору параметра у вище розміщених у Формі користувача ComboBox(ax) значення у наступних автоматично очищуються, вимагаючи повторного вибору для коректного заповнення табличними значеннями

Розрахунок площ зон можливого і ширини прогнозованого хімічного забруднення

Небезпечна Хімічна Речовина (НХР):

тип Вертикальної Сійкості Повітряного Стова (ВСПС):

маса НХР, т :

швидкість вітру, м/с :

температура повітря, град С :

швидкість вітру для визначення коефіцієнта φ, м/с: Коефіцієнт φ, який залежить від швидкості вітру: Коефіцієнт k, ВСПС:

Глибина розповсюдження хмари забрудненого повітря у разі аварії на хімічно небезпечних об'єктах та транспорті (Г), км Степень W для розрахунку Ш ПЗХЗ:

Характер розливу, висота обвалювання (Н) м: швидкість вітру для визначення терміну дії N, м/с:

Час випаровування (термін дії джерела забруднення) для НХР (N), год

Площа зони можливого хімічного забруднення $S_{ЗМХЗ} = 8,72 \cdot 10^{-3} \cdot Г^{\wedge}3 \cdot \phi = 37,364328$ км2

Площа зони прогнозованого хімічного забруднення $S_{ПЗХЗ} = k \cdot Г^{\wedge}2 \cdot N^{\wedge}0,2 = \frac{3,9448164894}{1819}$ км2

Ширина зони прогнозованого хімічного забруднення $Ш_{ПЗХЗ} = 0,3 \cdot Г^{\wedge}W = \frac{0,9559401644}{62408}$ км

Рис. 1. Загальний вигляд Форми користувача на кінцевому етапі автоматичного розрахунку площ ЗМХЗ і ПЗХЗ, а також ширини ПЗХЗ.

відповідних TextVox(ів). Після вибору відповідних параметрів ComboBox(ів) поля TextVox(ів) заповнюються відповідними табличними значеннями для коефіцієнтів $\phi = 90$, $k = 0,081$ і значенням глибини проникнення НХР $\Gamma = 6,9$ км. Аналогічно нижче по формі Користувача отримуємо значення часу випаровування (термін дії) $N = 1,12$ год. Отже, в підсумку почергово використовуючи кнопки CommandButton програмне забезпечення дає змогу миттєво розрахувати згідно формул (1.1-1.3) площу зон ЗМХЗ і ПЗХЗ та ширину ПЗХЗ, які будуть становити 37,36 км², 3,94 км², 0,96 км відповідно.

Запропоноване демонстраційне програмне забезпечення крім збільшення швидкості виконання розрахунків площ ЗМХЗ і ПЗХЗ дає змогу зменшити ймовірність помилок при даних розрахунках спричинених людським фактором. Для прикладу, в офіційному документі Про затвердження Методики прогнозування наслідків вилу (викиду) небезпечних хімічних речовин при [...] [4] у прикладі розрахунку площі ПЗХЗ Приклад 3. Рішення повинно бути « $\phi = 90^\circ$ », а не « $\phi = 900$ », п. 2 вибрано помилкове значення $N = 4$ і, відповідно, у формулі розрахунку:

мало бути, в підсумку не «Спрог = $0,081 * 11,32 * 40,2 = 13,648$ кв. км», а «Спрог = $0,081 * 11,3$ в степені $2 * 1,12$ в степені $0,2 = 10,58$ кв. км».

Висновки

Створено програма мовою VBA для автоматизації розрахунку площ зони можливого і прогнозованої зони хімічного забруднення НХР та ширини ПЗХЗ під час техногенних аварій і катастроф.

На даному прикладі продемонстровані методологічні шляхи щодо оптимізації і автоматизації заходів і засобів спрямованих на локалізацію і ліквідацію наслідків надзвичайних ситуацій техногенного характеру спричинених вибоком АХНР, а також зменшити ймовірність помилок при даних розрахунках викликаних людським фактором.

Борик В.В. – к.х.н., доцент кафедри безпеки життєдіяльності.

- [1] Стеблюк М.І. Цивільна оборона та цивільний захист: Підручник. – К. 487 (2007).
- [2] Цивільний захист: навчальний посібник / В.І. Кошель, Г.Ю. Юрах, Р.Є. Грушевський, В.В. Борик. – Івано-Франківськ: НАІР, 208 (2014)
- [3] Шоботов В.М. Цивільна оборона: Навчальний посібник. – К. 438 (2006)
- [4] <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/z0326-01/page4> // Про затвердження Методики прогнозування наслідків вилу (викиду) небезпечних хімічних речовин при [...] МНС України, Мінагрополітики України, Мінекономіки [...]; Наказ, Методика від 27.03.2001 № 73/82/64/122

V. Boryk

Calculation of Areas Possible and Width Predicted Chemical Contamination Using Object-oriented Programming Environment

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: vvichor@gmail.com

A code in Visual Basic Application environment for MS Office, which automates the calculation of the area of the zone of possible chemical contamination in accidents on chemically hazardous objects the diversion of chemically hazardous substances.

Keywords: civil protection, safety, acute renal failure, accidents, chemically hazardous substances, chemically dangerous object, chemical pollution zone, the zone of possible chemical contamination, VBA.

Пам'яті Раренка Іларія Михайловича



Українська наука зазнала тяжкої втрати. 19 липня цього року пішов з життя відомий учений-фізик, доктор фізико-математичних наук, професор, академік АН ВШ України Іларій Михайлович Раренко.

Після закінчення з відзнакою кафедри теоретичної фізики фізико-математичного факультету Чернівецького університету в 1957 році І.М.Раренко працював два роки учителем фізики. З 1959 року й до кінця днів його наукове життя було пов'язане з рідним університетом, де він понад 30 років, з 1971 по 2004 рік, очолював кафедру напівпровідникової мікроелектроніки. У 1966 році І.М.Раренко захистив кандидатську, а в 1986 р. – докторську дисертацію.

У роботі І.М.Раренко успішно поєднував наукові фундаментальні теоретичні та експериментальні дослідження з впровадженням результатів у промисловість. Працював над створенням принципово нової високо радіаційно стійкої активної електроніки для силового керування механізмами та роботами в атомно-ядерній енергетиці; фотоелектронних перетворювачів сонячної енергії з підвищеним коефіцієнтом корисної дії за рахунок нового фізичного ефекту, відкритого на кафедрі; цілого ряду приладів нової сенсорної техніки для екологічного моніторингу, пожежної техніки і техніки безпеки, включаючи побутові газосигналізатори; інтегральної мікрооптичної та інфрачервоної техніки для авіаційної, суднобудівної, ракетної та ін. техніки; нових критичних технологій напівпровідникових кристалів, структур та приладів із новими параметрами при польовій та лазерній активації технологічних процесів.

І.М.Раренко був автором понад 580 наукових праць, серед понад 40 свідоцтв на винаходи. Підготував 15 кандидатів та 4 докторів наук.

За розробки у галузі фізики і технології напівпровідникових матеріалів, приладів і впровадження їх у серійне виробництво І.М.Раренку було присуджено Державні премії в галузі науки і техніки УРСР (1973) та СРСР (1988), також Всесоюзні іменні премії в галузі технології та приладобудування ім. І.М.Менделєєва та С.І.Вавілова. І.М.Раренко був нагороджений почесними дипломами I та II ступеня, більш ніж 10 золотими, срібними та бронзовими медалями ВДНГ України та СРСР. У 1975 р. нагороджений орденом «Знак пошани». Він - заслужений діяч науки і техніки України (1999). У 1993 році його було обрано академіком АН вищої школи України.

Світла пам'ять про Іларія Михайловича Раренка, видатного вченого й чудову людину, назавжди залишиться в пам'яті колег і численних учнів.

Редакційна колегія

Пам'яті Гуцула Івана Васильовича



8 липня 2015 року на 69-му році пішов з життя професор кафедри теоретичної фізики, багаторічний декан фізичного факультету Чернівецького національного університету ім. Юрія Федьковича Гуцул Іван Васильович.

Іван Васильович Гуцул – випускник фізико-математичного факультету (1971), доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної фізики (2002).

Народився 24 червня 1947 р. у селі Глушків на Івано-Франківщині. Спочатку закінчив восьмирічну школу в рідному селі, а потім продовжив навчання у Городенківській середній школі. Здобувати вищу освіту вирішив на фізико-математичному факультеті Чернівецького університету, після закінчення якого склав вступні іспити до стаціонарної аспірантури кафедри теоретичної фізики цього ж вузу. Закінчивши аспірантуру, навчання в якій довелося перервати для

проходження строкової служби, вирішив пов'язати своє життя з Чернівецьким університетом, де став працювати на посаді молодшого наукового співробітника науково-дослідної частини. Після захисту кандидатської дисертації у 1978 р. Івана Васильовича було призначено старшим науковим співробітником. У 1986 р. він розпочав викладацьку діяльність спочатку асистентом, а з 1990 р. – доцентом кафедри теоретичної фізики.

Одночасно з викладацькою роботою Іван Васильович інтенсивно займався науковими дослідженнями і в 2001 р. успішно захистив докторську дисертацію «Явища електро- та теплопереносу в анізотропних напівпровідниках».

З червня 2003 по 2013 рік обирався деканом фізичного факультету.

У науковому доробку професора І.В. Гуцула понад 120 наукових і науково-методичних праць, 6 патентів на винахід. Під його керівництвом захищена кандидатська дисертація.

Українська наукова спільнота глибоко сумує з приводу передчасної смерті відомого вченого.

Редакційна колегія

УХВАЛА
XV Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та
наносистем (МКФТТПН-XV), м. Івано-Франківськ – с. Гута,
11-16 травня 2015 року

11-16 травня 2015 року на базі ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» Міністерства освіти і науки України проведено чергову **XV Міжнародну конференцію з фізики і технології тонких плівок та наносистем (МКФТТПН-XV)**.

Для участі у конференції було заявлено і подано 376 доповіді від науковців 108 організацій з 10 країн. У роботі конференції заявлено участь понад 130 науковців, серед яких більше 30 докторів наук (в тому числі академіки та члени-кореспонденти НАН України, Академії наук вищої школи України, зарубіжних АН), близько 60 кандидатів наук, а також значна кількість аспірантів і студентів. Заявлені доповіді вченими із Азербайджану, Білорусі, Канади, Польщі, Росії, Туреччини, Молдови, Угорщини та Ізраїлю. Також до роботи у конференції заявили науковці із 8 інститутів НАН України та 32 університетів України, представники осередків Українського фізичного товариства. До початку роботи було видано програму, матеріали конференції, які були надані всім учасникам.

Конференція є об'єднуючим фактором у рамках наукового форуму вчених різних наукових шкіл України та зарубіжжя, які займаються технологією тонких плівок, нанотехнологіями, наноматеріалами і квантово-розмірними структурами, фізико-хімічними властивостями плівок та наноструктур, а також прикладними аспектами даних проблем – тонкоплітковими елементами електронних пристроїв, зокрема пристроями фотоелектроніки,



Відкриття XV Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (11-16 травня, 2015р., Івано-Франківська обл., с. Гута, «Резиденція Синьогора»)

сінтроніки, наноелектроніки та нанофотоніки. На конференції розглядаються як теоретичні проблеми процесів росту нуль-, одно- та двовимірних квантових систем, фізичного та математичного моделювання нанорозмірних об'єктів (аналітичне та комп'ютерне моделювання), технології та фізичного експерименту нанооб'єктів, так і технологічні та прикладні проблеми і досягнення.

Під час роботи конференції заслухано 76 доповідей на пленарних і секційних засіданнях за такими тематиками:

- Технологія тонких плівок (метали, напівпровідники, діелектрики, провідні полімери) і методи їх дослідження.
- Нанотехнології, наноматеріали і квантово-розмірні структури.
- Фізико-хімічні властивості тонких плівок.
- Тонкоплівкові елементи електронних пристроїв, наноелектроніка.
- Функціональні кристалічні матеріали: ріст, фізичні властивості, використання.
- Тонкоплівкові технології для енергозощадження.
- Інноваційні методики із викладання навчальних дисциплін.

У роботі конференції були представлені пленарні, секційні та стендові доповіді, а також заслухані результати науково-технічних досліджень у рамках державних науково-технічних програм МОН України та грантових проектів Державного фонду фундаментальних досліджень України.

Результати проведеної конференції підтвердили актуальність вибору головного напрямку конференції. Наочно продемонстровано прагнення фізиків, хіміків, математиків, технологів, розробників та дослідників сучасних приладових структур і приладів нано-, мікро- та оптоелектроніки та сенсорики об'єднати свої зусилля в розв'язанні сучасних проблем створення нових та модернізації наявних технологій, матеріалів і пристроїв. На конференції розглянуто доповіді провідних вчених України та інших країн світу з проблем росту тонких епітаксійних плівок і квантово-розмірних структур, розробки, моделювання та аналізу селективних приладів сучасної мікро- та оптоелектроніки, морфологічних, експериментальних та теоретичних досліджень кристалографічних, люмінесцентних, рентгено-структурних властивостей квантово-розмірних систем, впровадження цих розробок у сучасні технічні та побутові прилади, методики викладання спеціальних дисциплін тощо.

I. Конференція відзначає:

1.1. Широкий діапазон розглянутих важливих наукових проблем з фізики і технології тонких плівок та квантово-розмірних структур; аналіз актуальних проблем сучасної наноелектроніки і нанофотоніки; фізико-хімічні аспекти отримання і дослідження тонких плівок; фізичні аспекти матеріалознавства та приладобудування, важливі для розвитку високих технологій в Україні. Зокрема були розглянуті технології нових матеріалів – нового типу високоефективних нанокаталізаторів, комбінованих графенів.

1.2. Високий науковий і науково-організаційний рівень конференції, вдалий відбір доповідей, що був досягнутий завдяки роботі Оргкомітету.

1.3. Значний відсоток учасників конференції становлять молоді вчені (близько 35 %), що свідчить про зростання інтересу молоді до природничих наук і наукових досліджень.

1.4. Високий науковий рівень доповідей, що були представлені на конференції: Аксіментьєву О.І., Балабай Р.М., Бойчука В.І., Горбанюк Т.І., Довбешко Г.Д., Заячука Д.М., Зінченка В.Ф., Кладька В.П., Костильова В.П., Лашкарьова Г.В., Литовченка В.Г., Лобанова В.В., Маренкова В.І., Матвєєвої Л.О., Міци В.М., Остафійчука Б.К., Пелешака Р.М., Стріхи М.В., Стронського О.В., Фодчука І.М., Фочука П.М. та ін.

1.5. Формування та подальший розвиток творчих наукових колективів фізиків, хіміків, технологів та розробників приладових структур із різних організацій України та зарубіжних країн, про що свідчить велика кількість спільних доповідей і наукових публікацій.

II. Конференція рекомендує до подальших розробок та досліджень сучасні напрямки та проблеми фізики і технології тонких плівок та квантово-розмірних структур:

2.1. Теоретичні дослідження та моделювання нанорозмірних оксидних композитів як ефективних просторово комбінованих наносистем відкритого, частково відкритого та

закритого типів (квантових цяток, дротів та плівок) з метою вивчення фізичних явищ у таких системах.

2.2. Розробка технології та вивчення властивостей структурно досконалих плівок матеріалів перспективних для практичного застосування. Розробка наукових основ прогнозування нових електронних явищ у структурах пониженої розмірності, включаючи тонкі плівки.

2.3. Вивчення процесів самоорганізації та стимульованої самоорганізації для формування наноструктурованих систем різного призначення.

2.4. Встановлення ролі розмірних факторів і впливу матриці та підкладки на процеси формування та фізичні властивості наноструктур.

2.5. Теоретичні та експериментальні дослідження плівок графенів, фулеренів і нанотрубок та інших перспективних функціональних матеріалів, їх практичне використання у сенсоріці, сонячних елементах та медицині.

2.6. Розвиток перспективної галузі тонкоплівкової фотоніки з метою створення нових оптичних приладів.

2.8. Розвиток економічних та ефективних відтворюваних технологій виготовлення напівпровідникових наноструктур.

2.9. Розробка технології наноструктурування фоточутливих композитів «напівпровідник-діелектрик» для створення сонячних фотоперетворювачів нового покоління.

2.10. Розвиток фізичних основ пристроїв наноелектроніки підвищеної швидкодії та їх практичної реалізації.

2.11. Організувати додатковий бліц-огляд стендових доповідей та підсумкові дискусії після проведення відповідних секцій.

III. Конференція пропонує:

3.1. Звернутися з пропозицією до Міністерства освіти і науки України щодо запровадження подальших нових курсів чи доповнення до існуючих, для магістрів природничих спеціальностей: фізика та технологія нанорозмірних систем; квантово-розмірні гетероструктури і прилади нового покоління; фізико-хімічні аспекти розробки тонких плівок; оптика дисипативних та неоднорідних плівок; фізичні процеси в квантово-обмежених системах; лазерні та оптоелектронні технології; хімія наноматеріалів та наноструктур.

3.2. Вважати підтримку науково-навчальних центрів НАН і МОН України Міністерством освіти і науки України та Державним фондом фундаментальних досліджень України принципово важливою для інтеграції університетської та академічної науки, розвитку досліджень за пріоритетними напрямками. Ввести в практику діяльності ННЦ курси лекцій провідних вчених для студентів та аспірантів вищих начальних закладів.

3.3. Закріпити за двома найважливішими конференціями з фізики напівпровідників в Україні наступний графік їх проведення:

- Українська конференція з фізики напівпровідників – парні роки;
- Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем – непарні роки.

3.4. Зважаючи на актуальність представлення на пленарних доповідях оглядів провідних спеціалістів з проблем фізики і технології тонких плівок і наноструктур, рекомендувати продовжити таку практику на наступних конференціях.

3.5. Представляти на наступних конференціях результати діяльності унікальних центрів експериментальних досліджень, які збереглися на теренах України (мессбауерівська спектроскопія, анігіляція позитронів, тощо)

3.6. Звернутися до Міністерства освіти і науки України стосовно фінансової підтримки журналу «Фізика і хімія твердого тіла» для видання його англomовного варіанту і включення журналу до науково-метричної бази SCOPUS (відзначити, що редколегією журналу підготовлені і подані всі необхідні матеріали для включення у базу SCOPUS). Просити учасників конференції від імені своїх організацій та індивідуальних вчених рекомендувати науковий журнал «Фізика і хімія твердого тіла» Інституту наукової інформації у Філадельфії (США) з метою його реферування в базі Web of Science та отримання у перспективі імпакт-фактора.

3.7. Розпочати процедуру реєстрації Матеріалів конференції (два останні випуски) для включення їх у перелік цитованих матеріалів міжнародної науково-метричної бази SCOPUS.

3.8. Позитивно оцінити ініціативу Оргкомітету по проведенню спеціальної сесії щодо активізації грантової діяльності українських дослідників. Просити Оргкомітет повідомити учасників конференції про інформацію щодо наукової програми НАТО, Н-2020 та її висвітлення в Інтернеті (з особливостями участі дослідників із України).

3.9. Створити банк даних щодо нових методичних та технологічних розробок, пропозицій дослідників із університетів та академічних інститутів України (рекомендувати цю роботу НКП).

3.10. Вважати життєво необхідним завданнями для українських науковців:

- популяризацію прикладних і фундаментальних досліджень вітчизняної і світової науки, які повинні сприяти розвитку української держави;

- залучення державного керівництва України до обговорення найважливіших ділянок співпраці науки і держави з метою підвищення добробуту українського народу і обороноздатності країни шляхом започаткування науково-технічних програм з конкретним виходом як у вигляді організації виробництва, яке базується на досягненнях науковців, так і виготовлення на існуючих підприємствах конкурентоздатної продукції світового рівня.

3.11. Рекомендувати періодично оновлювати склад програмного та організаційного комітету конференції з метою підсилення нових напрямків. Зокрема, ввести у склад член-кореспондента НАН України В.П. Кладька, Пелещак Р.І., Міцу В.М. та ін.

3.12. Відзначити значні заслуги голови організаційного комітету професора Д.М. Фреїка

IV. Конференція констатує:

4.1. Для заохочення залучення в науку позабюджетних коштів необхідне створення дієвих стимулів для інноваційної діяльності у формі інноваційних та венчурних фондів, технологічних та наукових парків тощо.

4.2. Для активізації наукової діяльності необхідно:

— скасування ПДВ та мита на придбання матеріалів, обладнання та літератури,



Учасники XV Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (11-16 травня, 2015р., Івано-Франківська обл., с. Гута, «Резиденція Синьогора»)

необхідних для виконання науково-технічних робіт;

— надання науковим установам та ВНЗ права самостійно розпоряджатися заробленими коштами й відкривати для цього банківські (не казначейські) рахунки.

— подальша інтеграція України до міжнародних наукових програм (Horizon 2020 та ін.).

4.3. Як позитив відзначити високу якість виданих матеріалів конференції та вважає за доцільне при цьому у кожній тезі конкретизувати контакти відповідних авторів.

V. Конференція вважає за доцільне:

5.1. Рекомендувати наступну чергову МКФТТПН-XVI провести у 2017 р. на базі ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

5.2. Активно популяризувати здобутки вітчизняної науки у електронних і друкованих ЗМІ із відзначенням необхідності їх подальшого практичного впровадження.

5.3. Рішення конференції направити у відповідні установи та організації (МОН України, НАН України, Державний фонд фундаментальних досліджень) для ознайомлення та врахування їх в подальшій діяльності. Звернутися до Українського фізичного товариства і Академії наук вищої школи України з проханням довести цю резолюцію до відома науковців.

5.4. Відзначити грамотами Оргкомітету за кращі доповіді таких молодих вчених: Юлія Космінська, Оксана Карпенко, Ларія Грицуля, Ольга Ткачук, Ярослав Кудрик, Олексій Мешалкін, Олександр Паюк, Томаш Сабов, Сергій Кривий.

VI. Учасники конференції висловлюють вдячність ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», персонально ректору університету, професору І.Є. Цепенді та Голові оргкомітету, професору Д.М. Фреїку, а також Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, Державному фонду фундаментальних досліджень України за організаційну та фінансову допомогу в її проведенні, Науковій раді НАН України з проблеми «Фізика напівпровідників і діелектриків», Українському фізичному товариству, Академії наук вищої школи України за їх активну участь в організації та проведенні конференції, а також Програмному та організаційному комітетам конференції.

VII. Рекомендувати Оргкомітету опублікувати у науковій періодичній пресі («Вісник НАН України», журнал «Наука та інновації», газета «Світ» та ін.) огляд матеріалів конференції та відібрати найбільш знакові доповіді для їх опублікування після відповідного рецензування у наукових журналах, а також у міжнародній науковій та періодичній пресі (УФЖ, Euro Phys. News тощо).

VIII. Конференція відбулася у рамках фестивалю науки в Україні.

Рішення обговорено і схвалено одногосно на заключному засіданні 15 травня 2015 року.

Інформація для авторів

В журналі “Фізика і хімія твердого тіла” друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

- кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
- фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
- фізика і хімія поверхні;
- наноструктури і нанотехнології;
- фазові діаграми рівноваги;
- гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
- композитні та конструкційні матеріали;
- інформаційні та електронні технології;
- фізика і техніка НВЧ.

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” визнаний Рішенням ВАК України фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук.

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” видається один раз на квартал зі статтями українською або англійською мовами.

Рукопис подається автором українською чи англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається диск з текстовим файлом і малюнками. Електронна копія матеріалу може бути надіслана до редакції електронною поштою.

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу; обсяг оглядових статей – до 25 стор.

Електронна копія статті повинна задовольняти наступним вимогам:

1. Електронна копія матеріалу надсилається одночасно з твердою копією тексту та малюнків.
2. Текст статті приймається у форматі MS Word (*.rtf, *.doc)
3. Малюнки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.orj). Малюнки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати.

Статті надсилаються за адресою:

Редакція журналу “Фізика і хімія твердого тіла”

Фізико-хімічний інститут

Прикарпатський національний

університет ім. Василя Стефаника

вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

E-mail: fcss@pu.if.ua, freik@pu.if.ua

Факс: (03422)3-15-74 тел.:(0342)59-60-82, 50-37-52

Статті повинні бути виконані згідно наступних правил:

На першій сторінці слід вказати:

1. Коди PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

Анотація: об’єм – до 200 слів; пишеться українською і англійською мовами. Перед текстом резюме відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей

Анотації повинні бути:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті і результати досліджень).

Домашня сторінка в мережі Інтернет: http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss

4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані якісною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в об'єм від 100 до 250 слів).

Ключові слова (українською та англійською мовами): їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

Текст: набирати шрифтом Times New Roman 12 кеглем через два інтервали на папері формату А4 (всі поля: зверху, знизу, зліва і справа – по 2 см). Назва статті (16 кегль), а також заголовки підрозділів (11 кегль) відзначаються напівжирним шрифтом. У назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих. Всі одиниці вимірювання повинні бути у Міжнародній системі одиниць (СІ). Текст набирати в одну колонку.

Рівняння: необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше.

Таблиці: повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць не дозволяється.

Рисунки: шириною до 8 см або до 16 см кожен подаються на окремому аркуші. На зворотній стороні вказати номер рисунка, прізвище першого автора та підпис до рисунка (скорочено). Товщина осі на графіках повинна складати 0,5 pt, товщина кривої – 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та шкали – 10 pt при вказаних вище розмірах рисунка.

Підписи до малюнків і таблиць: друкуються у рукописі після літературних посилань на окремому аркуші через два інтервали 10 кеглем.

Ілюстрації: приймаються до друку тільки високоякісні. Підписи і символи повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи, слайди.

Фотографії: повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

Посилання на літературу: повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті.

Для посилань використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

Приклад:

- [1]. И.М. Цидилковский, Электроны и дырки в полупроводниках (Наука, Москва, 1972).

Журнали: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

Приклад:

- [2]. N. Blutzer, A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

Матеріали конференцій: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

Приклад:

- [3]. O. Sokolov, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом!!!

До рукопису додаються:

1. **Угода про передачу авторських прав.**
2. **Рекомендація** до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.
3. **Експертний висновок:** висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн СНД). За відсутністю експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.
4. **Відомості про авторів:** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова та електронна адреси кожного з авторів. Слід вказати адрес для листування.

Information for authors

The articles are published in this journal over the following fields:

- Crystallochemistry and thermodynamics of Solid State;
- Physics, chemistry and technology of crystals and thin films;
- Physics and chemistry of surface;
- Nanostructures and nanotechnologies;
- The phase diagrams of equilibrium;
- Heterogenous systems and line-to-line interplays;
- Composite and structural materials;
- Information and electronic technologies;
- Physics and technics of Super High Frequency.

Journal "Physics and Chemistry of Solid State" is include to the list of High Attestation Commission of Ukraine at the physics-mathematics, chemical, and technical branches of science.

Articles would be published in Ukrainian or English and supplemented with a text file and figures on a diskette. An electronic copy may be submitted by E-mail.

All articles do not exceed 8 pages, including figures. The review articles should be no more 25 page, which form to these requests.

The rules for submission of electronic copies are as follows:

1. An electronic copy should be submitted on a diskette or by email simultaneously with sending a hard copy of the manuscript.
2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc).
3. Acceptable graphic formats for figures: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.opj). Figures created using software for mathematical and statistical calculations would be converted into one of these formats.

Address of Edition:

Journal "Physics and Chemistry of Solid State"

Physics-Chemical Institute

at the Vasyl Stefanyk National Precarpathian University,

57, Shevchenko Str.,

Ivano-Frankivsk, 76000,

Ukraine

Email: fcss@pu.if.ua, freik@pu.if.ua

Fax: +38 (03422) 3-15-74

Tel.: (0342) 59-60-82, 50-37-52

Authors may be receive necessary number of journal at the indicated address.

Articles should be supplemented with:***At the first page must be write:***

1. PACS or Universal Decimal Classification code. Several comma separated codes are allowed.
2. Title of the paper and name(s) of the author(s).
3. Name of affiliated institution, full address, telephone and fax numbers, email addresses (if available).

Abstract: up to 200 words in English and Ukrainian. Before the beginning of the abstract text, one should indicate the paper title, surnames and initials of the all authors in the same language.

Keywords: their amount must not exceed ten word units. In the specific cases it is acceptable to

use two or three word terms. These words must be placed under the abstract and written in the same language.

Text should be printed double spaced on white paper (A4 format; margin: top, bottom, left, and right– 20 mm) with a 12 point font (Times New Roman). Titles of the paper (16 pt) and chapters (11 pt) should be typed with bold capitals. It is impossible to make cuttings at the title. All unit of measure may be write at the System International of Units. Text may be write on one column.

Equations should be entered using MS Equation Editor. Papers with handwritten equations are not accepted. Notations should be defined when first appearing in the text.

Tables should be submitted on separate pages in the format of appropriate table processors (see above). Use of pseudographic characters is not allowed.

Figures: each figure should be printed on a separate page of the manuscript. Measurement units should be indicated after a comma (not in parentheses). On the back side, write with a pencil the paper title, author(s) name(s) and figure number, and mark the top side with an arrow. The axis lines thick may be 0,5 pt on figures, lines thick – 1,0 pt. Figures may be very quality, size of letters – 10 pt at the indicated of beginning sizes of figures.

Captions for figures and tables should be printed doublespaced on the separate page.

Illustrations: start for printing only high-quality. The signatures and figures should be printed. The negative images, and slides do not start.

Photographs should be submitted as original prints.

References numbered in order of their appearance in the text.

The format for references is as follows:

Books: Author(s) (initials, then last names), Book title. (Publishers, city and year of publishing at the brackets).

Example:

[1]. I.M. Tsydilkovskiy, Electorns and halls at the semiconductors. (Nauka, Moskow, 1972).

Journals: Author(s) (initials, then last names). Journal name (use abbreviated names only for wellknown journals), volume (and issue numbers at the brackets), page numbers (year of publishing at the brackets).

Example:

[2]. N. Blutzer and A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

References must be submitted in the original language and transliteration in Roman script!!!

On the paper added:

1. **Authors Agreement.**
2. **The recommendation** for printing of one of the members of Editorial Board or list of possible reviewers with their address.
3. **Experts report:** a deduction of a commission of experts about an opportunity of the unclosed publication of the given paper (for authors from post-SU countries). At absence of an experts' report the responsibility carry of the authors.
4. **Information about authors:** first and second name of every authors, scientific degree and scientific rank of each of the authors, post address and E-mail. Please, specify the address for correspondence.

Subscription index: 22938

Subscription on the journal is available at any postal-telegraph office in Ukraine or at the Editorial Board of PCSS.

Замовляйте наш журнал на 2016 рік!

Ф. СП-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

АБОНЕМЕНТ На _____ журнал 22938
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

На 200 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: _____
(поштовий індекс) (адреса)

Кому: _____
(прізвище, ініціали)

ПВ	місце	літер
----	-------	-------

ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На _____ журнал 22938
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

На 200 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: _____

поштовий індекс _____ місто/село _____
 код вулиці _____ область _____
 буд. _____ корп. _____ кв. _____ район _____
 вулиця _____

прізвище, ініціали

Перевірте правильність оформлення передплати!

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата. При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюджувачу сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюджувачем.

/підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завірений печаткою)/

Всеукраїнський науковий журнал
ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Ukrainian Scientific Journal
PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Том 16, № 3
Volume 16, № 3

Відповідальні за випуск:

фізико-математичні науки:

доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**

хімічні науки:

доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**

технічні науки:

доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

Редактор
Комп'ютерна верстка

Соколов О.Л., Юрчишин Л.Д.
Юрчишин Л.Д., Соколов О.Л.

Формат 60×84/8.
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 24,4.
Тираж 100 екземплярів.

Друк: Підприємець Голіней О.М.
вул. Галицька, 128, м. Івано-Франківськ, 76018
Тел. +38(0342) 58-04-32