

43.

Ф
Х
Т
Т

Фізика і
хімія
твердого
тіла



№ 1
2015
Том
Vol. 16

P
C
S
S

Physics and
Chemistry of
Solid
State

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

Ministry of Education and Science of Ukraine
‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
Association “The Scientists of the Precarpathian”
Lublin Technical University (Poland)

ISSN 1729-4428

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

№ 1
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 Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 3816 від 30.11.1999

Certificate of State Registration
KB No. 3816 from 30.11.1999

Передплатний індекс: 22938

Subscription index: 22938

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

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

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

Тел.: +380 (342) 59-60-82

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

Факс.: +380 (3422) 3-15-74

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

E-mail: fcss@pu.if.ua

E-mail: fcss@pu.if.ua

http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss

http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

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

РЕДАКТОРИ

Загороднюк А.В. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)
Остафійчук Б.К. (член-кор. НАНУ, Івано-Франківськ, Україна)
Рувінський М.А. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

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), Готра З.Ю. (д.т.н., Львів), Дмитрук М.Л. (д.ф.-м.н., Київ), Зінченко В.Ф. (д.х.н., Одеса), Ігнатенко П.І. (д.ф.-м.н., Донецьк), Кіндрачук М.В. (д.т.н., Київ), Корбутяк Д.В. (д.ф.-м.н., Київ), Крючин А.А. (член-кор. НАНУ, Київ), Лакомський В.Й. (член-кор. НАНУ, Київ), Миронюк І.Ф. (д.х.н., Івано-Франківськ), Неділько С.А. (д.х.н., Київ), Новосядлий С.П. (д.т.н., Івано-Франківськ), Олексеюк І.Д. (д.х.н., Луцьк), Панчук О.Е. (д.х.н., Чернівці), Переш Є.Ю. (д.х.н., Ужгород), Проценко І.Ю. (д.ф.-м.н., Суми), Раренко І.М. (д.ф.-м.н., Чернівці), Ромака В.А. (д.т.н., к.ф.-м.н., Львів), 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), Чуйко Г.П. (д.ф.-м.н., Херсон), Шийчук О.В. (д.х.н., Івано-Франківськ), Штеменко О.В. (д.х.н., Дніпропетровськ)

МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВА МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Фреїк Д. (Україна)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Анатичук Л. (Україна), 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), Коваленко О. (Україна), Литовченко В.Г. (Україна), Мазуренко Є. (Україна), 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)

EDITORIAL BOARD

EDITOR-IN-CHIEF

Freik D. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

EDITORS

Ostafiychuk B. (Corr.-Member NASU, Ivano-Frankivsk, Ukraine)
Ruvinskiy M. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)
Zagorodnyuk A. (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

EDITORIAL BOARD MEMBERS

Ascheulov A. (Dr.Techn.Sci., Chernivtsy), Boychuk V.I. (Dr.Phys.Math.Sci., Drobych), Budzulyak I.M. (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), Galuschak M. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), Gasyuk I.M. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), Gladyshevskii R. (Dr.Chem.Sci., Lviv), Gotra Z. (Dr.Techn.Sci., Lviv), Ignatenko P. (Dr.Phys.Math.Sci., Donetsk), Kindrachuk M. (Dr.Techn.Sci., Kyiv), Korbutyak D. (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), Kryuchyn A. (Corr.-Member NASU, Kyiv), Lakomsky V. (Corr.-Member NASU, Kyiv), Myronyuk I. (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), Nedilko S. (Dr.Chem.Sci., Kyiv), Novosyadlyy S. (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), Olekseyuk I. (Dr.Chem.Sci., Lutsk), Panchuk O. (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), Peresh E. (Dr.Chem.Sci., Uzhgorod), Protsenko I. (Dr.Phys.Math.Sci., Sumy), Rarenko I. (Dr.Phys.Math.Sci., Chernivtsi), Romaka V.A. (Dr.Techn.Sci., Cand.Phys.-Math.Sci., Lviv), Saliy Ya.P. (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

INTERNATIONAL EDITOR-IN-CHIEF

Freik D. (Ukraine)

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MEMBERS

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), Kovalenko O. (Ukraine), Kharchenko M. (Ukraine), Litovchenko V. (Ukraine), 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)

Зміст

Фізико-математичні науки

Теорія динамічної провідності трибар'єрної резонансно-тунельної структури з двофотонними лазерними переходами <i>Ю.О. Сеті, І.В. Бойко, М.В. Паньків</i>	7
Нестационарний розподіл температури та термоелектрорушійна сила анізотропного оптикотермоелемента при антипаралельних напрямках градієнта температури і променевого потоку <i>І.В. Гуцул, В.І. Гуцул</i>	14
Про роль мезоентропії в термодинаміці фазових перетворень першого роду в сплавах <i>А.С. Шірінян</i>	20
Термодинамічні параметри кристалів плумбум телуриду: DFT-розрахунок <i>Д.М. Фрейк, Б.П. Волочанська, Т.О. Паращук</i>	28
Ауксетичні властивості кристалів гексагональної сингонії <i>М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.М. Гунько</i>	34
Структура та фізичні властивості шаруватих кристалів $\text{In}_2\text{Se}_3(\text{Mn})$, $\text{InSe}(\text{Mn})$ і $\text{InSe}(\text{Fe})$ <i>В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.І. Іванов</i>	44
Синтез і властивості високоефективних термоелектричних матеріалів на основі систем Pb-Ag-Sb-Te <i>Д.М. Фрейк, С.І. Мудрий, Ц.А. Крисько, І.В. Горічок, О.М. Матківський, Т.О. Семко</i>	49
Механоактивація сумішей $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та її вплив на розподіл валентних електронів <i>Я.В. Зауличний, Ю.В. Яворський, В.М. Гунько, В.І. Зарко, В.Я. Ільків, М.В. Карпець, В.О. Коцюбинський, М.М. Відливаний, М. Б. Харлан</i>	55
Термоелектричний плумбуму телурид із нановключеннями ZnO <i>О.М. Матківський</i>	62
Особливості кристалічної структури епітаксійних LaGa – заміщених плівок залізо-ітрієвого гранату. Визначення ступеня дефектності <i>В.В. Мокляк</i>	68
Центри люмінесценції в тонких плівках ZnGa_2O_4 <i>О.М. Бордун, І.Й. Кухарський, Б.О. Бордун</i>	74
Кристаліграфічні особливості наноструктур SnTe на поліїміді <i>Я.П. Салій</i>	79
Механізми структуроутворення та термоелектричні властивості парафазних конденсатів твердого розчину $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ на ситалі <i>І.С. Біліна</i>	83
Приповерхневі шари і термоелектричні властивості парофазних конденсатів $\text{LAST Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$ на слюді <i>Д.М. Фрейк, Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, В.І. Маковишин, Р.С. Яворський</i>	93
Питомі смісні характеристики вуглеців, активованих гідроксидом калію <i>І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, В.М. Вацінський, М.В. Беркещук</i>	98

Хімічні науки

Багатокомпонентні фази зі структурами типів CeAl_2Ga_2 та $\text{Y}_{0,5}\text{Co}_3\text{Ge}_3$ у системі Gd-Ca-Fe-Co-Ge <i>В.Я. Гвоздецький, Р.Є. Гладишевський, Н.В. Герман</i>	104
Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$. І. Особливості електрокінетичних характеристик <i>В.А. Ромака, П. Рогль, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, Р.О. Корж, Д. Качаровський, В.Я. Крайовський, А.М. Горинь</i>	111
Діелектричні, електромеханічні і пружні властивості матеріалів $\text{K1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ <i>Л.М. Коротков, Д.В. Ліхова, Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович</i>	115
Поліморфізм монооксиду свинцю, ініційований отвердженням поліепоксиду, у сталих магнітному або електричному полях <i>В.О. Віленський, Ю.В. Бардадим, Ю.П. Гомза, Ю.Ю. Керча</i>	123
Перетворення бутилортотитанату на поверхні магнетиту в присутності плюроніка <i>Л.С. Семко, Л.П. Сторожук, С.В. Хуторний, П.П. Горбик</i>	128
Дослідження термодинамічних функцій монобориду заліза FeB <i>Н.Ю. Філоненко</i>	136
Нанотекстурування кремнію методом каталітичного хімічного травлення <i>Є.І. Бережанський, С.І. Нічкало, В.Ю. Єрохов, А.О. Дружинін</i>	140

Розв'язок прикладних проблем комплексних сполук із центральними атомами d-первнів у октаедричному оточенні лігандів на основі теорії кристалічного поля <i>Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, У.Л. Куш</i>	145
---	-----

Технічні науки

Динаміка використання властивостей лазерних променів для поверхневого зміцнення металів та збагачення уранових і трансуранових елементів (Огляд) <i>О.С. Завойко</i>	155
Особливості структуроутворення при термічному синтезі порошків карбідосталі на основі шламових відходів підшипникових сталей <i>Г. А. Баглюк, Н. О. Уськова, О. В. Бездорожєв, А. А. Мамонова</i>	167
Вплив твердофазових перетворень на пластичність сталей <i>І.Я. Петрик</i>	173
Переробка відходів твердих сплавів WC-Co за допомогою екологічно чистого автоклавного методу при помірному споживанні енергії <i>С.Ф. Корабльов</i>	176
Синтез нанорозмірних порошків зі структурою перовскиту <i>В.С. Бушкова, Б.К. Остафійчук, Ю.М. Тафійчук, І.П. Яремій</i>	181
Металізація вуглецевих волокон подвійними і потрійними мідними композиціями <i>Г.О. Сіренко, М.Б. Складанюк, Л.М. Солтис</i>	185
Методи синтезу нанодисперсних оксидів заліза <i>А.Б. Груб'як, В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк</i>	193
Витискування елементів проникнення в перехідній зоні під дифузійними шарами, що зростають <i>О.І. Нестеренко, М.Г. Нестеренко</i>	202
Міцність вуглецевих наноплівок <i>Р.А. Пеленський</i>	207
Дослідження закономірностей горіння газозависів вуглецевих частинок <i>С.Г. Орловська</i>	210
Літисві джерела струму на основі пористого вуглецевого матеріалу <i>В.І. Мандзюк, В.Г. Хоменко, В.М. Сачко, І.Ф. Миронюк, В.З. Барсуков</i>	217
Варізонна технологія формування структур швидкодіючих GaAs – транзисторів як основи сучасних BiC <i>С.П. Новосядлий, А.М. Босацький</i>	221

Персоналії

Пам'яті колеги: Лисюка Юрія Володимировича	230
--	-----

Інформація

Інформація для авторів	231
------------------------	-----

Physics and Chemistry of Solid State
2015. – V. 16. – N 1

Content

Physical-Mathematical Sciences

Theory of Dynamic Conductivity of Three-Barrier Resonance-Tunnel Structure with Two-Photon Laser Transitions <i>Ju.O. Seti, I.V. Boyko, M. V. Pan'kiv</i>	7
Non-Stationary Temperature Distribution and Thermoelectromotive Force for Optical Thermolement at Anti-Parallel Directions of Temperature Gradient and Ray Current <i>I.V. Gutsul, V.I. Gutsul</i>	14
On the Role of Mesoentropy in Thermodynamics of First Order Phase Transformations in Alloys <i>A. Shirinyan</i>	20
Thermodynamic Parameters of PbTe Crystals: DFT-Calculations <i>D.M. Freik, B.P. Volochanska, T.O. Parashchuk</i>	28
Auxeticity Properties of Hexagonal Syngony Crystals <i>M.D. Raransky, V.N. Balazyuk, M.M. Gunko</i>	34
Structure and Physical Properties of $\text{In}_2\text{Se}_3(\text{Mn})$, $\text{InSe}(\text{Mn})$ and $\text{InSe}(\text{Fe})$ Layered Crystals <i>V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk and V.I. Ivanov</i>	44
Synthesis and Properties of Highly Efficient Thermoelectric Materials Based on Lead Telluride with Antimony and Silver Impurity <i>D.M. Freik, S.I. Mudriy, Ts.A. Kriskov, I.V. Gorichok, O.M. Matkivsky, T.O. Semko</i>	49
Mechanical Activation of Mixtures $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and its Impact on the Distribution of Valence Electrons <i>Ya.V. Zaulychnyy, Y.V. Yavorskyi, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, V.Ya. Iktiv, M.V. Karpetz, V.O. Kotsyubynsky4</i>	55

Chemical Sciences

Technical Sciences

Personnel

Memory Lysyuk Yu.V.

Information

Information for Authors

Ю.О. Сеті, І.В. Бойко, М.В. Паньків

Теорія динамічної провідності трибар'єрної резонансно-тунельної структури з двофотонними лазерними переходами

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, м. Чернівці, Україна
e-mail: ktf@chnu.edu.ua

У наближенні ефективних мас та прямокутних потенціальних ям і бар'єрів для електрона, з використанням знайдених розв'язків повного рівняння Шредингера, розвинена теорія активної динамічної провідності трибар'єрної резонансно-тунельної структури (InGaAs/InAlAs) з різними глибинами потенціальних ям у слабкому електромагнітному полі в одно- та двофотонному наближенні.

Показано, що зміною концентрації Ga можна отримати такі геометричні конфігурації наноструктури, як активної зони квантового каскадного лазера, в яких на основі електронних квантових переходів з випромінюванням двох фотонів однакової енергії відбувається зростання інтенсивності лазерного випромінювання. Встановлено, що вклад двофотонних переходів у сумарну величину динамічної провідності складає не менше ніж 37 %.

Ключові слова: квантовий каскадний лазер, резонансно-тунельна структура, динамічна провідність, двофотонні електронні переходи.

Стаття постуила до редакції 05.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

З активним розвитком напівпровідникової техніки, значна увага як в експериментальних, так і в теоретичних дослідженнях приділяється квантовим каскадним лазерам (ККЛ) [1, 2] і детекторам (ККД) [3, 4], основними робочими елементами яких є плоскі напівпровідникові резонансно-тунельні структури (РТС).

Відомо [1-7], завдяки взаємодії електронів з фонами безвипромінювальні електронні переходи відіграють важливу роль у функціонуванні ККЛ і ККД, оскільки при цьому відбувається релаксація енергії електронного потоку та його тунелювання між сусідніми каскадами наноприладів. Принципово нові можливості відкриває реалізація багатофотонних процесів, зокрема, так званого, фотон-супровідного електронного тунелювання [8-10], що дозволяє суттєво підсилити величину струму на виході з РТС [11]. Безумовно цікавим та актуальним частковим випадком багатофотонних процесів у РТС є двофотонні квантові переходи між електронними квазістаціонарними станами з випромінюванням двох фотонів однакової частоти. Існуючі теоретичні [12, 13] підходи до вивчення двофотонного випромінювання в РТС, через складність математичного апарату, будувалися у рамках грубої δ-бар'єрної моделі та єдиної ефективної маси електрона. Слід зауважити, що

теорії активної динамічної провідності, сформованої багатофотонними електронними переходами, у багаточислової відкритій РТС, побудованої на основі реалістичної моделі, ще й досі не існує. Тому залишається не дослідження питання про можливе збільшення ефективності роботи наноприладів, зокрема ККЛ, на основі багатофотонної генерації.

У запропонованій роботі, в моделі ефективних мас електрона та прямокутних потенціальних ям та бар'єрів, розвинена квантово-механічна теорія активної динамічної провідності двоїмної РТС як активної зони ККЛ з двофотонним випромінюванням.. На прикладі трибар'єрної наноструктури з In_{1-*x*}Ga_{*x*}As - ямами та In_{1-*x*}Al_{*x*}As - бар'єрами зміною концентрації Ga отримана така конфігурація РТС, в якій реалізуються послідовні електронні переходи з третього у другий та з другого у перший квазістаціонарні стани з випромінюванням двох фотонів однакової частоти. Виявлена конфігурація РТС задовольняє умови оптимізації роботи активної зони ККЛ.

I. Теорія активної динамічної провідності двоїмної РТС у малосигнальному двофотонному наближенні

У декартовій системі координат розглядається

двома РТС, межі поділу середовищ якої перпендикулярні до осі OZ (рис. 1). З урахуванням незначної різниці між сталими решіток шарів-ям та

шарів-бар'єрів РТС для електрона застосовується модель ефективних мас та прямокутних потенціалів, які мають наступний вигляд:

$$m(z) = m_0 \sum_{p=0}^1 [\theta(z - z_{2p-1}) - \theta(z - z_{2p})] + m_1 \sum_{p=0}^2 [\theta(z - z_{2p}) - \theta(z - z_{2p+1})] + m_2 \sum_{p=2}^3 [\theta(z - z_{2p-1}) - \theta(z - z_{2p})] \quad (1)$$

$$U(z) = U \sum_{p=0}^2 [\theta(z - z_{2p}) - \theta(z - z_{2p+1})] - V \sum_{p=2}^3 [\theta(z - z_{2p-1}) - \theta(z - z_{2p})] \quad (2)$$

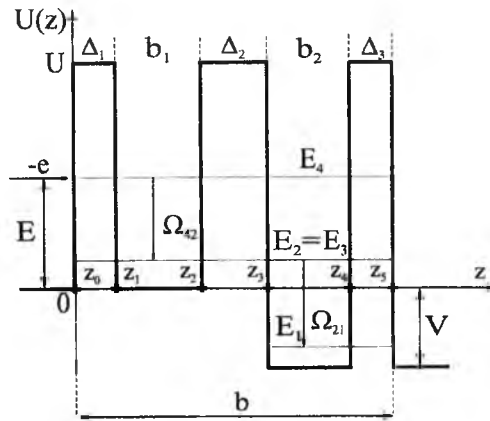


Рис. 1. Геометрична та енергетична схеми трибар'єрної РТС.

де $\theta(z)$ – функція Хевісайда, $z_{-1} \rightarrow 0$, $z_6 \rightarrow \infty$.

Уважається, що моенергетичний потік електронів з енергією E , близькою до енергії четвертого енергетичного рівня $E \approx E_4$, та концентрацією n_0 , падає зліва на РТС, перпендикулярно до її площин.

$$\Psi(z, t) = \Psi_0(z) e^{-i\omega_0 t} + \Psi_{-1}(z) e^{-i(\omega_0 - \omega)t} + \Psi_{+1}(z) e^{-i(\omega_0 + \omega)t} + \Psi_{-2}(z) e^{-i(\omega_0 - 2\omega)t} + \Psi_{+2}(z) e^{-i(\omega_0 + 2\omega)t}, \quad (6)$$

де $\omega_0 = E/\hbar$.

У результаті отримується система рівнянь:

$$(H_0(z) - E)\Psi_0(z) = 0, \quad (7)$$

$$(H_0(z) - (E \pm \Omega))\Psi_{\pm 1}(z) - eC[z\theta(z) + (z_5 - z)\theta(z - z_5)]\Psi_0(z) = 0, \quad (\Omega = \hbar\omega) \quad (8)$$

$$(H_0(z) - (E \pm 2\Omega))\Psi_{\pm 2}(z) - eC[z\theta(z) + (z_5 - z)\theta(z - z_5)]\Psi_{\pm 1}(z) = 0 \quad (9)$$

з якої визначається хвильова функція $\Psi_0(z)$ і поправки першого $\Psi_{\pm 1}(z)$ та другого порядків $\Psi_{\pm 2}(z)$ відповідно.

Розв'язок рівняння (7), що визначає стаціонарну хвильову функцію $\Psi_0(z)$ має вигляд

$$\Psi_0(z) = \sum_{p=0}^6 \Psi_0^{(p)}(z) [\theta(z - z_{p-1}) - \theta(z - z_p)] + \sum_{p=0}^6 [A_0^{(p)} e^{ik_0^{(p)}(z - z_{p-1})} + B_0^{(p)} e^{-ik_0^{(p)}(z - z_{p-1})}] [\theta(z - z_{p-1}) - \theta(z - z_p)] \quad (10)$$

де

За таких умов рух електронів вважається одновимірним і таким, що описується хвильовою функцією $\Psi(z, t)$, яка задовольняє повне рівняння Шредінгера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(z, t)}{\partial t} = [H_0(z) + H(z, t)]\Psi(z, t), \quad (3)$$

де

$$H_0(z) = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m(z)} \frac{\partial}{\partial z} + U(z) \quad (4)$$

– гамільтоніан стаціонарної задачі,

$$H(z, t) = -eC[z\theta(z) + (z_5 - z)\theta(z - z_5)]e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \quad (5)$$

гамільтоніан, що описує взаємодію електронів із змінним електромагнітним полем з частотою ω та амплітудою напруженості його електричної складової C .

У наближенні слабого сигналу, за умови реалізації двофотонних квантових переходів з випромінюванням та поглинанням електромагнітної хвилі частотою ω , розв'язок рівняння Шредінгера (3) шукається у другому порядку теорії збурень у вигляді:

$$k_0^{(0)} = k_0^{(2)} = \sqrt{\frac{2m_0 E}{\hbar^2}}; k_0^{(1)} = k_0^{(3)} = k_0^{(5)} = \sqrt{\frac{2m_1 (E - U)}{\hbar^2}}; k_0^{(4)} = k_0^{(6)} = \sqrt{\frac{2m_2 (E + V)}{\hbar^2}}, B_0^{(6)} = 0. \quad (11)$$

Визначена згідно (10) хвильова функція $\Psi_0(z)$ задовольняє умову нормування

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_0^*(k', z) \Psi_0(k, z) dz = \delta(k - k') \quad (12)$$

та дозволяє виконати аналітичний розрахунок функції розподілу густини ймовірності знаходження електрона у межах РТС

$$W(z) = \frac{1}{z_5} \int_0^{z_5} |\Psi_0(z)|^2 dz, \quad (13)$$

що визначає спектральні характеристики – резонансні енергії та резонансні ширини електронних квазістаціонарних станів [14].

$$\Psi_{\pm\alpha}(z) = \psi_{\pm\alpha}(z) + \Phi_{\pm\alpha}(z), \quad (\alpha = 1, 2), \quad (14)$$

де

$$\psi_{\pm\alpha}(z) = \sum_{p=1}^6 \psi_{\pm\alpha}^{(p)}(z) [\theta(z - z_{p-1}) - \theta(z - z_p)] = \sum_{p=0}^6 [A_{\pm\alpha}^{(p)} e^{ik_{\pm\alpha}^{(p)}(z - z_{p-1})} + B_{\pm\alpha}^{(p)} e^{-ik_{\pm\alpha}^{(p)}(z - z_{p-1})}] [\theta(z - z_{p-1}) - \theta(z - z_p)] \quad (15)$$

– розв'язки однорідних рівнянь (8), (9);

$$\Phi_{\pm 1}(z) = \sum_{p=1}^6 \Phi_{\pm 1}^{(p)}(z) [\theta(z - z_{p-1}) - \theta(z - z_p)] = \sum_{p=1}^5 \left[\mp \frac{U_1}{\Omega} \frac{z}{z_5} \Psi_0^{(p)}(z) + \frac{\hbar^2 U_1}{m_p z_5 \Omega^2} \frac{d\Psi_0^{(p)}(z)}{dz} \right] [\theta(z - z_{p-1}) - \theta(z - z_p)] \mp \frac{U_1}{\Omega} \Psi_0^{(6)}(z) \theta(z - z_5), \quad (16)$$

$$\Phi_{\pm 2}(z) = \sum_{p=1}^6 \Phi_{\pm 2}^{(p)}(z) [\theta(z - z_{p-1}) - \theta(z - z_p)] = \sum_{p=1}^5 \left[\left(\frac{U_1}{2\Omega} \right)^2 \left(\frac{\hbar^2}{m_p z_5^2} \frac{\Omega \mp 2E_0}{\Omega^2} + 2 \left(\frac{z}{z_5} \right)^2 \right) \Psi_0^{(p)}(z) \mp \frac{\hbar^2 U_1^2 z}{m z_5^3 \Omega^3} \frac{d\Psi_0^{(p)}(z)}{dz} + \left(\frac{\hbar^2 U_1}{2m_p z_5 \Omega^2} \right)^2 \frac{d^2 \Psi_0^{(p)}(z)}{dz^2} \mp \right. \quad (17)$$

$$\left. \mp \frac{U_1}{\Omega} \frac{z}{z_5} \psi_{\pm 1}^{(p)}(z) + \frac{\hbar^2 U_1}{m_p z_5 \Omega^2} \frac{d\psi_{\pm 1}^{(p)}(z)}{dz} \right] [\theta(z - z_{p-1}) - \theta(z - z_p)] + \left[\frac{1}{2} \left(\frac{U_1}{\Omega} \right)^2 \Psi_0^{(6)}(z) \mp \frac{U_1}{\Omega} \psi_{\pm 1}^{(6)}(z) \right] \theta(z - z_5)$$

– розв'язки неоднорідних рівнянь (8), (9).

Тут

$$k_{\pm\alpha}^{(0)} = k_{\pm\alpha}^{(2)} = \sqrt{\frac{2m_0 (E \pm \alpha\Omega)}{\hbar^2}}; k_{\pm\alpha}^{(1)} = k_{\pm\alpha}^{(3)} = k_{\pm\alpha}^{(5)} = \sqrt{\frac{2m_1 ((E - U) \pm \alpha\Omega)}{\hbar^2}}; \quad (18)$$

$$k_{\pm\alpha}^{(4)} = k_{\pm\alpha}^{(6)} = \sqrt{\frac{2m_2 (E + V \pm \alpha\Omega)}{\hbar^2}}, U_1 = eCz_5; A_{\pm 1}^{(0)} = A_{\pm 2}^{(0)} = B_{\pm 1}^{(6)} = B_{\pm 2}^{(6)} = 0.$$

Усі невідомі коефіцієнти $A_0^{(p)}, B_0^{(p)}, A_{\pm 1}^{(p)}, B_{\pm 1}^{(p)}, A_{\pm 2}^{(p)}, B_{\pm 2}^{(p)}$ ($p = 0 \div 5$) однозначно визначаються з умов неперервності хвильової функції $\Psi(z, t)$ та потоків її ймовірності на всіх гетеромежах РТС у довільний момент часу t :

$$\Psi^{(p)}(z_p, t) = \Psi^{(p+1)}(z_p, t); \quad \frac{1}{m_p} \frac{d\Psi^{(p)}(z, t)}{dz} \Big|_{z=z_p} = \frac{1}{m_{p+1}} \frac{d\Psi^{(p+1)}(z, t)}{dz} \Big|_{z=z_p}, \quad (19)$$

що разом з умовою нормування (12) однозначно

визначає хвильову функцію $\Psi_0(z)$ та поправки до неї першого та другого порядків ($\Psi_{\pm 1}(z)$ і $\Psi_{\pm 2}(z)$) відповідно, а отже і повну хвильову функцію $\Psi(z, t)$.

Знайдені поправки першого та другого порядків $\Psi_{\pm 1}(z)$ і $\Psi_{\pm 2}(z)$ дозволяють виконати розрахунок густин електронного струму з РТС, який виникає під дією електромагнітного поля:

$$j_{\pm\alpha} = \frac{ie\hbar n_0}{2m_p} \left(\Psi_{\pm\alpha}(z) \frac{d\Psi_{\pm\alpha}^*(z)}{dz} - \Psi_{\pm\alpha}^*(z) \frac{d\Psi_{\pm\alpha}(z)}{dz} \right), \quad (\alpha=1, 2) \quad (20)$$

і аналітично розрахувати дійсну частину активної

$$\sigma^{(1)+}(\Omega) = \frac{e^2 \hbar \Omega z_5 n_0}{2m_2 U_1^2} \left(k_{+1}^{(6)} |A_{+1}^{(6)}|^2 - k_{-1}^{(6)} |A_{-1}^{(6)}|^2 + \frac{U_1}{2\Omega} (P_{01}^- - P_{01}^+) \right); \quad (23)$$

$$\sigma^{(1)-}(\Omega) = \frac{e^2 \hbar \Omega z_5 n_0}{2m_0 U_1^2} \left(k_{+1}^{(0)} |B_{+1}^{(0)}|^2 - k_{-1}^{(0)} |B_{-1}^{(0)}|^2 \right),$$

і аналогічно до (22):

$$\sigma^{(2)}(\Omega) = \sigma^{(2)+}(\Omega) + \sigma^{(2)-}(\Omega), \quad (24)$$

де

$$\sigma^{(2)+}(\Omega) = \frac{e^2 \hbar \Omega z_5 n_0}{m_2 U_1^2} \left(k_{+2}^{(6)} |A_{+2}^{(6)}|^2 - k_{-2}^{(6)} |A_{-2}^{(6)}|^2 + \frac{U_1}{2\Omega} (P_{12}^- - P_{12}^+) + \left(\frac{U_1}{\Omega} \right)^2 \left(k_{+1}^{(6)} |A_{+1}^{(6)}|^2 - k_{-1}^{(6)} |A_{-1}^{(6)}|^2 \right) + \left(\frac{U_1}{2\Omega} \right)^2 (P_{02}^+ - P_{02}^-) + \frac{1}{4} \left(\frac{U_1}{\Omega} \right)^3 (P_{01}^- - P_{01}^+) \right); \quad (25)$$

$$\sigma^{(2)-}(\Omega) = \frac{e^2 \hbar \Omega z_5 n_0}{m_0 U_1^2} \left(k_{+2}^{(0)} |B_{+2}^{(0)}|^2 - k_{-2}^{(0)} |B_{-2}^{(0)}|^2 \right). \quad (26)$$

Тут уведено позначення:

$$P_{01}^{\mp} = \mp(k_0^{(6)} + k_{\pm 1}^{(6)}) (A_0^{(6)} A_{\pm 1}^{(6)*} + A_0^{(6)*} A_{\pm 1}^{(6)}), \quad (27)$$

$$P_{02}^{\mp} = \mp(k_0^{(6)} + k_{\pm 2}^{(6)}) (A_0^{(6)} A_{\pm 2}^{(6)*} + A_0^{(6)*} A_{\pm 2}^{(6)}), \quad (28)$$

$$P_{12}^{\mp} = \mp(k_{\pm 1}^{(6)} + k_{\pm 2}^{(6)}) (A_{\pm 1}^{(6)} A_{\pm 2}^{(6)*} + A_{\pm 1}^{(6)*} A_{\pm 2}^{(6)}). \quad (29)$$

Уведені в (22), (24) парціальні складові σ^+ та σ^- мають фізичний зміст і визначають провідності електронних потоків, які спрямовані на вихід ($\sigma^+(\Omega)$) та вхід ($\sigma^-(\Omega)$) РТС по відношенню до напрямку початкового електронного потоку.

Відзначимо, що динамічна провідність, знайдена у другому порядку теорії збурень $\sigma^{(II)}$, виявляється залежною від напруженості електромагнітного поля, на відміну від провідності у першому порядку $\sigma^{(I)} = \sigma^{(I)}$.

динамічної провідності наносистеми, яка представляється у вигляді суми двох парціальних складових:

$$\sigma^{(II)}(\Omega) = \sigma^{(I)}(\Omega) + \sigma^{(2)}(\Omega), \quad (21)$$

де

$$\sigma^{(I)}(\Omega) = \sigma^{(I)+}(\Omega) + \sigma^{(I)-}(\Omega), \quad (22)$$

II. Обговорення результатів

Важливим аспектом оптимальної роботи ККЛ є мінімізація впливу негативних факторів, що можуть виводити наноприлад з когерентного стану та вносити неоднозначності в його роботу. Саме останній фактор є принциповим при виборі дизайну активної зони окремого каскаду ККЛ, робота якого базується на двофотонній генерації лазерного випромінювання у результаті послідовних резонансних квантових переходів між електронними квазістаціонарними станами з енергіями E_n, E_{n-1}, E_{n-2} . З фізичних міркувань зрозуміло, що для однозначної роботи такого наноприладу необхідною умовою є випромінювання електромагнітних хвиль однакової енергії $\Omega = \Omega_{n, n-1} = E_n - E_{n-1} = \Omega_{n-1, n-2} = E_{n-1} - E_{n-2}$, яка визначається різницею між резонансними енергіями квазістаціонарних станів електрона. Тому на прикладі часто досліджуваної [14], трибар'єрної нано-РТС (з $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ – бар'єрами,

$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ – зовнішньою лівою і вхідною ямами та $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ – зовнішньою правою і вихідною ямами) з відомими фізичними і геометричними параметрами: $n_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$;

$$m_0 = 0.046 m_e; \quad m_1 = 0.089 m_e;$$

$$m_2 = (0.067 - 0.045x) m_e; \quad U = 516 \text{ меВ};$$

$$V = (390 - 830x) \text{ меВ}; \quad \Delta_1 = \Delta_3 = 2 \text{ нм}; \quad \Delta_2 = 4 \text{ нм};$$

$$b_1 = 10,8 \text{ нм}; \quad b_2 = 10,518 \text{ нм}$$

виконувався розрахунок резонансних енергій (E_1, E_2, E_3, E_4) та

резонансних ширин ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$) перших чотирьох квазістаціонарних станів у залежності від концентрації $Ga(x)$ у вихідній потенціальній ямі та зовнішньому середовищі справа від РТС. Результати цих розрахунків приведено на рис. 2, а, б.

З рис. 2 видно, що залежності від концентрації $Ga(x)$, резонансних енергій та ширин квазістаціонарних станів визначаються їх областю локалізації в РТС. Так, резонансні енергії та резонансні ширини електронних станів, локалізованих у вихідній потенціальній ямі, лінійно зростають зі збільшенням x , що рівноцінно зменшенню глибини вихідної ями і зовнішнього правого середовища. Резонансні енергії та ширини квазістаціонарних станів, що локалізовані у вхідній потенціальній ямі РТС, від концентрації Ga практично не залежать.

З рис. 2, а також видно, що при $x = 0,322$ має місце колапс другого та третього квазістаціонарних станів, умови і причини виникнення якого детально описані в роботі [14].

На рис. 3 приведені залежності енергій квантових переходів ($\Omega_{43}, \Omega_{31}, \Omega_{32}$) від x , з якого видно, що існують два значення концентрації $Ga(x_1 = 0,322$;

$$x_2 = 0,394), \text{ при яких трибар'єрна РТС, як активна}$$

зона ККЛ, може працювати у двофотонному режимі у різному частотному діапазоні, оскільки при $x = x_1$:

$$\Omega_1 = \Omega_{43} = \Omega_{31} = 121,76 \text{ меВ}, \quad \text{а при } x = x_2:$$

$$\Omega_2 = \Omega_{43} = \Omega_{32} = 61 \text{ меВ}.$$

З метою дослідження внеску двофотонних процесів у формуванні електронної активної динамічної провідності РТС виконувався її розрахунок у одно- та двофотонному наближеннях, згідно з розвинутою у попередньому розділі теорією. Для того, щоб задовольнити умови наближення слабого сигналу ($U_1 = eCz_5 \ll \Omega_0$) величина U_1

вибиралась малою ($U_1 = 10^{-3} \Omega_0$). Результати розрахунків логарифмів активної динамічної провідності, сформованої лазерними квантовими переходами з четвертого квазістаціонарного стану з випромінюванням одного та двох фотонів енергії

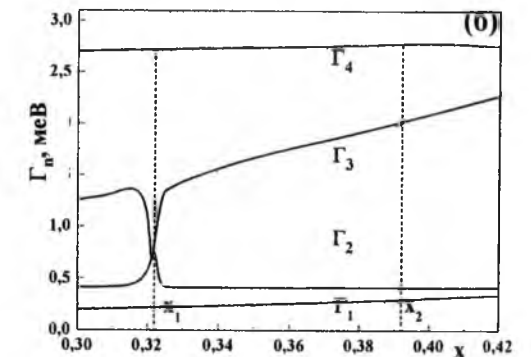
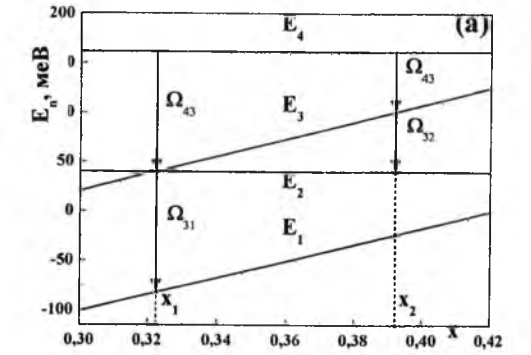


Рис. 2. Залежності резонансних енергій (E_n) резонансних ширин (Γ_n) перших чотирьох електронних квазістаціонарних станів від концентрації $Ga(x)$ у другій потенціальній ямі та зовнішньому середовищі справа від РТС.

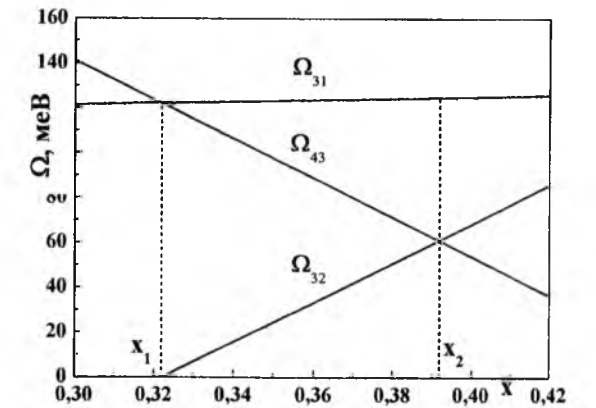


Рис. 3. Залежності частот випромінювання Ω_{43} , Ω_{32} і Ω_{31} від концентрації $Ga(x)$ у другій потенціальній ямі та в зовнішньому середовищі справа від РТС.

Ω_{43} , у залежності від концентрації x приведено на рис. 4.

З рис. 4 видно, що в залежності від концентрації x динамічна провідність у однофотонному $\sigma_{43}^{(I)}$ та

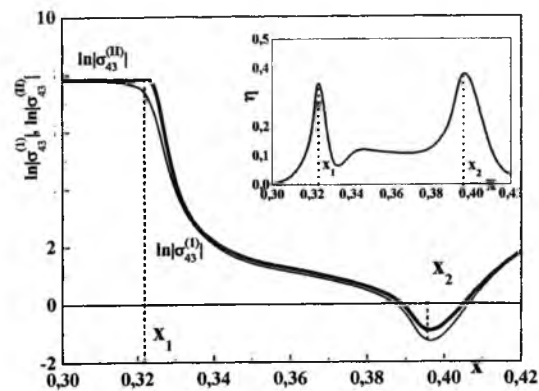


Рис. 4. Залежності логарифмів динамічних провідностей, розрахованих у однофотонному $\sigma^{(1)}$ та двофотонному $\sigma^{(2)}$ наближеннях в одиницях $\sigma_0=1\text{См/см}$, та величини відносного підсилення $\eta = (\sigma^{(2)} - \sigma^{(1)})/\sigma^{(1)}$ у залежності від концентрації $Ga(x)$ в другій потенціальній ямі та в зовнішньому середовищі справа від РТС.

двофотонному $\sigma_{43}^{(2)}$ наближеннях якісно однакова. Зі збільшенням x в області $0 \leq x \leq 0,325$ величини провідностей поступово зростають, далі при зміні

$$\sigma^{(2)} = -1770.23 \text{ См/см}; \sigma^{(2)+} = -1243.58 \text{ См/см}; \sigma^{(2)-} = -526.648 \text{ См/см}$$

Видно, що не лише абсолютна величина провідності суттєва, але й її "корисна" складова ($\sigma_{43}^{(2)+}$), яка визначається електронним потоком, спрямованим на вихід з РТС, значно переважає складову провідності ($\sigma_{43}^{(2)-}$), сформовану електронним потоком у зворотному напрямі, що забезпечує максимальний електронний потік на виході з активної зони ККЛ, направлений у наступний каскад наноприладу.

Висновки

Отже, основі отриманих точних розв'язків повного рівняння Шредінгера розвинена квантово-механічна теорія активної динамічної провідності двофотонної РТС, в якій реалізуються одно- та двофотонні випромінювальні процеси. Показано, що

концентрації в області $0,325 \leq x \leq 0,394$ залежності мають різко спадний характер, і при $0,394 \leq x \leq 0,42$ величини $\sigma_{43}^{(1)}$ та $\sigma_{43}^{(2)}$ швидко зростають. Суттєва кількісна різниця між величинами провідностей у однофотонному та двофотонному наближеннях виникає при двох значеннях концентрації Ga ($x_1 = 0,322$; $x_2 = 0,394$), коли, як видно з рис 2, 3, в РТС реалізується режим двофотонної лазерної генерації при резонансних квантових переходах ($|4\rangle \rightarrow |3\rangle = |2\rangle \rightarrow |1\rangle$ при $x = x_1$; $|4\rangle \rightarrow |3\rangle = |3\rangle \rightarrow |2\rangle$ при $x = x_2$) між квазістаціонарними станами електрона. Отже, виявлені дві конфігурації РТС, в яких за рахунок двофотонного випромінювання відбувається підсилення лазерної генерації, як видно зі вставки на рис. 4, не менше ніж 37%. Однак не дивлячись на суттєве зростання ефективності роботи РТС у другій конфігурації ($x_2 = 0,394$), як активної зони ККЛ, вона не є оптимальною через мінімальну величину провідності, а тому не має прикладного значення.

У першій конфігурації ($x_1 = 0,322$) РТС величини провідностей та її парціальних складових такі:

конфігурація РТС, за якої двофотонні випромінювальні процеси стають можливими, отримується шляхом зменшення концентрації (x) Ga у вихідній ямі та у зовнішньому правому середовищі при фіксованих геометричних параметрах наноструктури. Безпосередній розрахунок динамічної провідності електронів в оптимальній конфігурації РТС показав, що за рахунок двофотонних процесів збільшується корисна складова провідності, що визначається електронним потоком в напрямку на вихід з наноструктури, а ефективність лазерної генерації зростає не менше ніж на 37%.

Сеті Ю.О. - доктор фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри теоретичної фізики;
Бойко І.В. - кандидат фізико-математичних наук;
Паньків М.В. - аспірант кафедри теоретичної фізики.

- [4] Shen-Qiang Zhai, Jun-Qi Liu, Feng-Qi Liu and Zhan-Guo Wang, Appl. Phys. Lett. 100(18), 181104 (2012).
 [5] M. V. Tkach, Ju. O. Seti, I. V. Boyko, O. M. Voitsekhivska, Condensed Matter Physics, 16(3), 33701 (2013).
 [6] M. Tkach, Ju. Seti, I. Boyko, O. Voitsekhivska, Romanian Reports in Physics 65(4), 1443 (2013).
 [7] M. V. Tkach, Ju. O. Seti, V. O. Matijek, I. V. Boyko, Journal of Physical Studies 16(4), 4701 (2012).
 [8] E. Saczuk and J. Z. Kaminski. Laser Physics, 15(12), 1691 (2005).
 [9] N. V. Tkach, Ju. A. Seti. JETP Letters, 95(5), 271 (2012).
 [10] M. V. Tkach, Ju. O. Seti, O. M. Voitsekhivska, Acta Physica Polonica A 124(1), 94 (2013).
 [11] N. V. Tkach, Ju. A. Seti, Semiconductors 48(5), 590 (2014).
 [12] A. B. Pashkovskii, JETP Letters 89(1), 30 (2009).
 [13] A. B. Pashkovskii, Semiconductors, 45(6), 759 (2011).
 [14] N. V. Tkach and Ju. A. Seti, Low Temp. Phys. 35(7), 556 (2009).

Ju.O. Seti, I.V. Boyko, M. V. Pan'kiv

Theory of Dynamic Conductivity of Three-Barrier Resonance-Tunnel Structure with Two-Photon Laser Transitions

Chernivtsi National University, Kotsubynsky str., 2, Chernivtsi, 58012, Ukraine, e-mail: kt@chnu.edu.ua

Within the approximation of effective mass and rectangular potential barriers for the electron and using the obtained solutions of complete Schrodinger equation, the theory of dynamic conductivity for three-barrier resonant tunneling structure (InGaAs/InAlAs) with different depths of potential wells driven by weak electromagnetic field is developed in one- and two-photon approach.

It is shown that varying Ga concentration one can obtain such geometric configurations of nanostructure, being an active region of quantum cascade laser, in which the increasing intensity of laser radiation, produced by electron quantum transitions accompanied by radiation of two photons with equal energy, is observed. It is established that the contribution of two-photon transitions into the complete magnitude of dynamic conductivity is not smaller than 37%.

Keywords: quantum cascade laser.

- [1] K. Ohtani, M. Beck and J. Faist, Appl. Phys. Lett. 98(9), 091105 (2014).
 [2] L. Nevou, E. Giraud, F. Castellano, N. Grandjean and J. Faist, Optics Express 22(2), 3199 (2014).
 [3] A. Buffaz, M. Carras, L. Doyennette, A. Nedelcu, X. Marcadet and V. Berger, Appl. Phys. Lett. 96(17), 172101 (2010).

І.В. Гуцул, В.І. Гуцул

Нестационарний розподіл температури та термоелектрорушійна сила анізотропного оптикотермоелемента при антипаралельних напрямках градієнта температури і променевого потоку

Чернівецький національний університет імені Ю. Федьковича, 58012 вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, Україна, e-mail: ktf@chnu.edu.ua

У роботі розглянуто можливості використання анізотропних оптикотермоелементів з різною величиною оптичної прозорості для реєстрації та перетворення високоінтенсивних променивих потоків. Наведено розв'язок нестационарного неоднорідного рівняння теплопровідності з урахуванням закону Бугера-Ламберта при антипаралельних напрямках променевого потоку та градієнта температури анізотропної пластини ZnAs₂. Показано, що нестационарний розподіл температури визначається анізотропією теплопровідності та оптичними властивостями матеріалу термоелемента і має складну нелінійну залежність як від координати так і часу. Отримано вирази поперечної термоелектрорушійної сили для випадків оптичного пропускання та поверхневого поглинання. Досліджено залежності поперечної термоерс від часу і висоти термоелемента.

Ключові слова: поперечна термоелектрорушійна сила, коефіцієнт термоерс, коефіцієнт теплопровідності, анізотропний оптикотермоелемент, термостат, рівняння теплопровідності, закон Бугера-Ламберта.

Стаття поступила до редакції 09.09.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Кінетичні ефекти зумовлюють термоелектричні властивості анізотропних середовищ. Останнім часом зріс інтерес до нестатичних процесів в анізотропних напівпровідниках. Це викликано проблемами дослідження механізмів релаксації енергії. Одним із методів збудження нестационарних теплових потоків у кристалах є генерування в них температурних хвиль. Внаслідок опромінення речовина поглинає енергію, яка перетворюється в нестационарні теплові потоки із змінною у просторі та часі температурою, дослідження якої дозволяє отримати інформацію про термоелектричні, оптичні та інші властивості кристалів. З іншого боку, існують джерела, енергію яких важко реєструвати через значний перегрів термочутливих датчиків. У зв'язку з цим ведеться інтенсивне дослідження можливостей анізотропних середовищ для реєстрації та перетворення високоінтенсивних променивих потоків. Для розв'язання цієї проблеми запропоновано використовувати середовища з різною величиною оптичної прозорості [1]. Це, в свою чергу, привело до появи нового методу реєстрації променивих потоків, названого методом «прозорої стінки», який базується на частковому поглинанні прохідного випромінювання оптично прозорими середовищами з одночасним перетворенням поглинутої частини

енергії. Аналіз показує, що реалізація цього методу є перспективною у випадку виникнення поперечної термоерс, зумовленої анізотропією коефіцієнтів термоерс [2] і теплопровідності [3]. Цим дослідженням присвячено ряд робіт [4-7], де на основі рівнянь теплопровідності з відповідними крайовими умовами розглянуті конкретні розподіли температур і термоелектричних потенціалів анізотропних кристалів, що послужило появі оригінальних анізотропних оптикотермоелементів (АОТ) [8, 9]. Вибір конкретних АОТ і необхідних режимів роботи визначається умовами експлуатації і залежить як від параметрів використовуваних матеріалів, так і від взаємних напрямів поширення променевого потоку і градієнта температури відносно вибраних кристалографічних орієнтацій матеріалу.

У даній роботі розглядається АОТ (рис. 1) у вигляді прямокутної пластини довжиною a , висотою b та шириною c , виготовленої з матеріалу, анізотропного за коефіцієнтами теплопровідності χ і термоерс α . Ці тензори в лабораторній системі координат (XYZ), повернутій на кут φ у площині XOY відносно кристалографічної (X'Y'Z') системи, мають вигляд

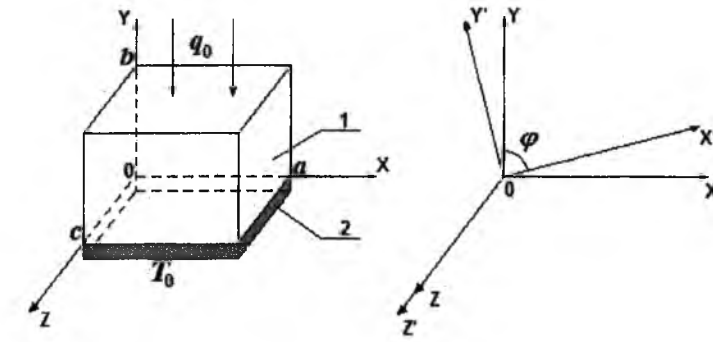


Рис. 1. Схема АОТ: анізотропна пластинка 1; термостат 2. Справа – лабораторна система координат XYZ і орієнтація кристалографічних осей X'Y'Z' пластинки 1.

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{\parallel} \sin^2 \varphi + \chi_{\perp} \cos^2 \varphi & (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \sin \varphi \cos \varphi & 0 \\ (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \sin \varphi \cos \varphi & \chi_{\parallel} \cos^2 \varphi + \chi_{\perp} \sin^2 \varphi & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\perp} \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{\parallel} \sin^2 \varphi + \alpha_{\perp} \cos^2 \varphi & (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \varphi \cos \varphi & 0 \\ (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \varphi \cos \varphi & \alpha_{\parallel} \cos^2 \varphi + \alpha_{\perp} \sin^2 \varphi & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix} \quad (2)$$

де χ_{\parallel} , χ_{\perp} і α_{\parallel} , α_{\perp} – компоненти тензорів χ та α .

На верхню грань цієї пластини падає однорідний монохроматичний променивий потік густиною q_0 , який зумовлює у пластині появу градієнта температури і однозначно зв'язаної з ним поперечної термоерс. Нижня грань АОТ знаходиться в теплооптичному контакті з термостатом 2 при температурі $T = T_0$. Термостат 2 виготовлений із ізотропного матеріалу, оптичний спектральний діапазон якого збігається з відповідним діапазоном прозорості матеріалу АОТ. Бокові грані АОТ адіабатично ізольовані та при цьому не враховуються крайові ефекти ($a = c \gg b$) [3].

Розподіл температури АОТ знаходиться з основного рівняння теплопровідності [10] при наявності внутрішніх джерел тепла:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{C_0 d} \sum_{i,k=1}^3 \chi_{ik} \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_k} + \frac{q_v}{C_0 d}, \quad (3)$$

де C_0 – питома теплоємність, d – густина матеріалу АОТ, χ_{ik} – компоненти тензора теплопровідності, q_v – кількість тепла, яка виділяється внутрішніми джерелами в одиниці об'єму за одиницю часу і визначається законом Бугера-Ламберта.

Для нестационарного розподілу температури в наближенні

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad \chi_{12} < \chi_{22}$$

рівняння теплопровідності (3) має вигляд

$$\frac{\partial T}{\partial t} = A^2 \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + B e^{-\gamma(b-y)}, \quad (4)$$

де $A^2 = \frac{\chi_{22}}{C_0 d}$, $B = \frac{q_0 \gamma}{C_0 d}$, γ – коефіцієнт поглинання матеріалу АОТ.

Розв'язок рівняння (4) при крайових і початкових умовах

$$T|_{y=0} = T_0; \quad \frac{\partial T}{\partial y}|_{y=b} = 0; \quad T|_{t=0} = T_0 \quad (5)$$

будемо шукати у вигляді

$$T(y, t) = T_0 + U(y, t). \quad (6)$$

Підставляючи (6) в (4), отримуємо задачу теплопровідності

$$\frac{\partial U}{\partial t} = A^2 \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + B e^{-\gamma(b-y)} \quad (7)$$

для функції $U(y, t)$ за однорідними крайовими і початковими умовами

$$U|_{y=0} = 0; \quad \frac{\partial U}{\partial y}|_{y=b} = 0; \quad U|_{t=0} = 0. \quad (8)$$

Загальний розв'язок рівняння (7) знаходимо у вигляді суми загального розв'язку однорідного і

часткового розв'язку неоднорідного рівнянь (7), тобто

$$U(y, t) = U_{одн}(y, t) + U_{неодн}(y, t). \quad (9)$$

Загальний розв'язок однорідного рівняння (7) за нульовими крайовими умовами приводить до задачі Штурма-Ліувіля, власною функцією якої є функція

$$\sin\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right],$$

$$\lambda_n = \frac{(2n+1)\pi}{2b}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Розв'язок неоднорідної (7)-(8) задачі шукаємо у вигляді розкладу в ряд Фур'є

$$\text{за власними функціями } \sin\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right]$$

однорідної задачі:

$$U(y, t) = \sum_{n=0}^{\infty} F_n(t) \sin\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right]. \quad (10)$$

Підставляючи (10) та розклад неоднорідності

рівняння теплопровідності (7) в ряд Фур'є за власними функціями однорідної задачі, одержимо рівняння для знаходження $F_n(t)$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left\{ F_n'(t) + \left[\frac{(2n+1)\pi}{2b} A \right]^2 F_n(t) - f_n \right\} \sin\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right] = 0, \quad (11)$$

Отриману рівність можна розглядати як розклад нуль-функції в ряд Фур'є за власними функціями

$$\sin\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right], \text{ де } f_n = \frac{2b}{b^2} \int_0^b B e^{-\gamma(b-y)} \sin\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right] dy.$$

Підставивши розв'язок $F_n(t)$ рівняння (11) у рівняння (10) одержимо розв'язок задачі теплопровідності (7)-(8) у такому вигляді

$$U(y, t) = \int_0^t d\tau \int_0^b \frac{2}{b} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b} A\right]^2 (t-\tau)\right] \sin\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right] \sin\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right] \xi B e^{-\gamma(b-\xi)} d\xi \quad (12)$$

Перепишемо (12), ввівши функцію Гріна або функцію впливу миттєвого точкового джерела тепла

$$G(y, \xi, t-\tau) = \frac{2}{b} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b} A\right]^2 (t-\tau)\right] \sin\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right] \sin\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right] \xi. \quad (13)$$

Тоді для розв'язку (12) одержимо вираз

$$U(y, t) = \int_0^t d\tau \int_0^b G(y, \xi, t-\tau) B e^{-\gamma(b-\xi)} d\xi. \quad (14)$$

Підставивши (14) у (6), одержимо після інтегрування кінцевий вираз для нестационарного розподілу температури

$$T(y, t) = T_0 + \frac{2q_0\gamma}{b\chi_{22}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left[(-1)^n \gamma + \frac{(2n+1)\pi}{2b} e^{-\gamma b} \right] \left[1 - \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 \chi_{22}^2 t}{4C_0 d b^2} \right) \right]}{\left[\gamma^2 + \left(\frac{(2n+1)\pi}{2b} \right)^2 \right] \left(\frac{(2n+1)\pi}{2b} \right)^2} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi}{2b} y \right). \quad (15)$$

Аналіз співвідношення (15) показує, що нестационарний розподіл температури $T(y, t)$ має складну нелінійну залежність від координати y та часу t і залежить як від анізотропії теплопровідності, так і від оптичних властивостей матеріалу АОТ.

На рис. 2 подано графік розподілу температурного поля $\Delta T(y, t) = T(y, t) - T_0$ для АОТ, виготовленого із $ZnAs_2$, у випадку оптичного пропускання ($\gamma b \ll 1$), а на рис. 3 – у випадку поверхневого поглинання ($\gamma b \gg 1$).

Компоненти вектора напруженості термоелектричного поля E_i^T визначаються наступним співвідношенням

$$E_i^T = \sum_{k=1}^3 \alpha_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \quad (i = 1, 2, 3) \quad (16)$$

Підставивши (15) в (16), одержимо

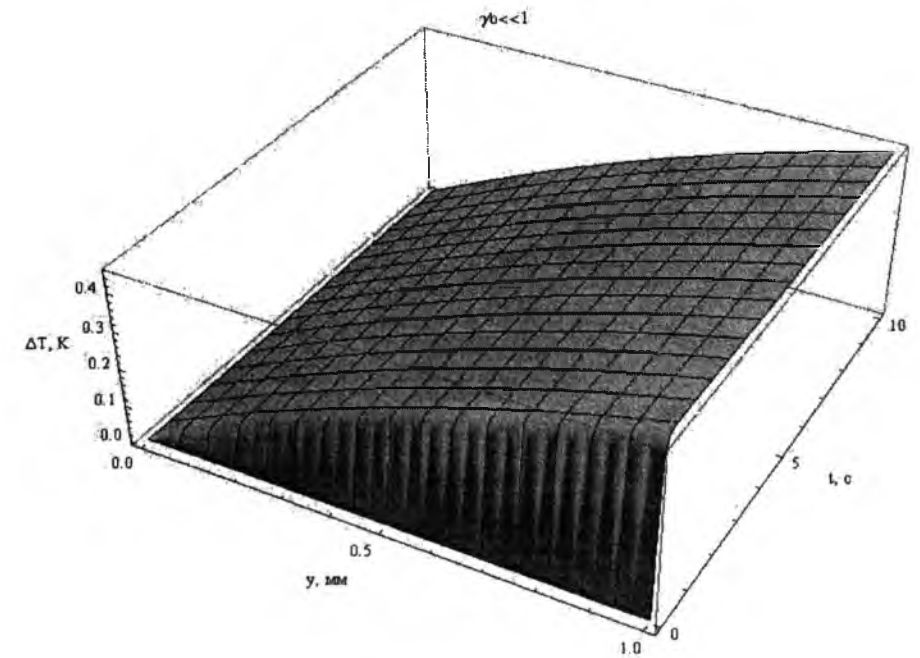


Рис. 2. Розподіл температурного поля АОТ із $ZnAs_2$ у випадку оптичного пропускання ($\gamma b \ll 1$).

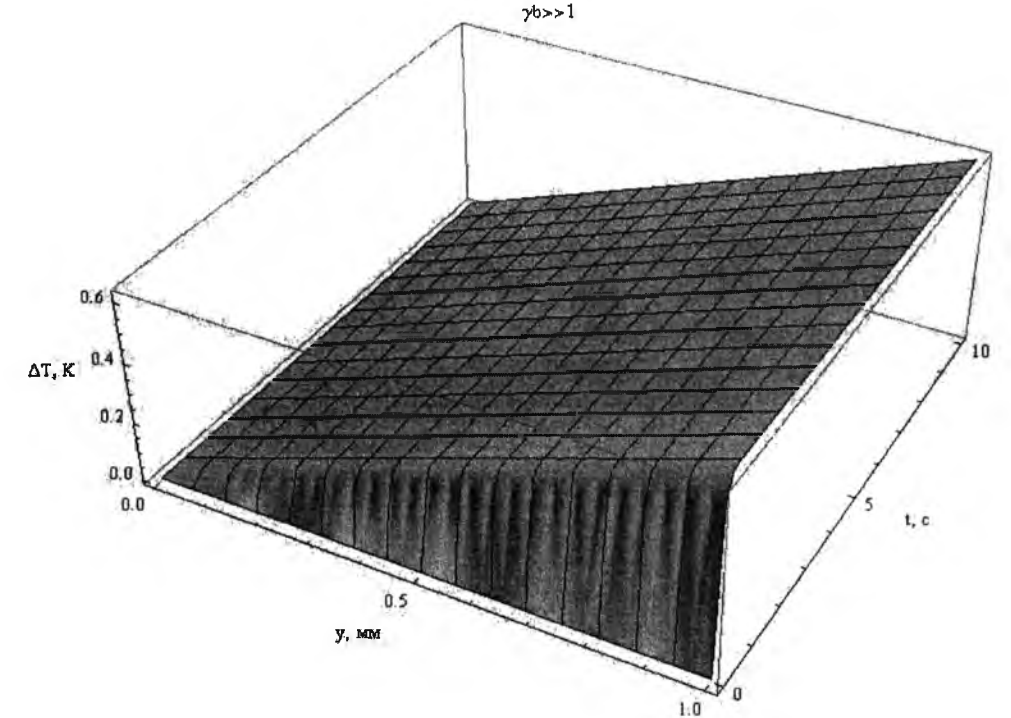


Рис. 3. Розподіл температурного поля АОТ із $ZnAs_2$ у випадку поверхневого поглинання ($\gamma b \gg 1$).

$$E_1^T = E_x^T = \frac{2q_0\gamma\alpha_{12}}{b\chi_{22}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left[(-1)^n \gamma + \frac{(2n+1)\pi}{2b} e^{-\gamma b} \right] \left[1 - \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 \chi_{22}^2 t}{4C_0 d b^2} \right) \right]}{\left[\gamma^2 + \left(\frac{(2n+1)\pi}{2b} \right)^2 \right] \frac{(2n+1)\pi}{2b}} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2b} y \right). \quad (17)$$

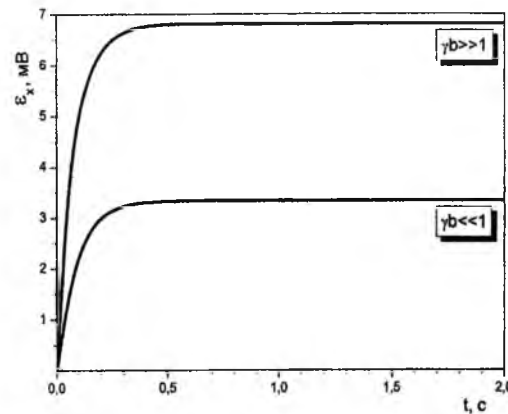


Рис. 4. Залежності поперечної термоерс ϵ_x АОТ із $ZnAs_2$ у випадках оптичного пропускання ($\gamma b \ll 1$) та поверхневого поглинання ($\gamma b \gg 1$) від часу t при термостатуванні нижньої робочої грані (для $b = 1$ мм).

Згідно з [5] поперечна термоелектрорушійна сила ϵ_x визначається наступним співвідношенням

$$\epsilon_x = \frac{1}{bc} \int_0^c dy \int_0^a dz \int_0^b E_x^T dx. \quad (18)$$

Підставляючи (17) у (18), одержимо після інтегрування вираз для поперечної термоелектрорушійної сили ϵ_x розглядуваного АОТ у вигляді

$$\epsilon_x(t) = \frac{2q_0 \gamma \alpha_{12}}{\chi_{22}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left[\gamma + (-1)^n \frac{(2n+1)\pi}{2b} e^{-\gamma b} \right] \left[1 - \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 \chi_{22} t}{4C_0 d b^2} \right) \right]}{\left[\gamma^2 + \left(\frac{(2n+1)\pi}{2b} \right)^2 \right] \left(\frac{(2n+1)\pi}{2} \right)^2}. \quad (19)$$

На рис.4 зображено графіки залежності поперечної до променевого потоку термоерс ϵ_x від часу t у випадках оптичного пропускання ($\gamma b \ll 1$) та поверхневого поглинання ($\gamma b \gg 1$). Встановлено, що з ростом часу t як у випадках оптичного пропускання, так і поверхневого поглинання, поперечна термоерс зростає і при певному значенні t

досягає постійної величини. Крім цього, ϵ_x у випадку поверхневого поглинання характеризується більшими за величиною значеннями, ніж при оптичному пропусканні.

На рис. 5 - 6 наведено графіки залежності поперечної термоерс від висоти b та часу t . З графіків видно, що з ростом b поперечна термоерс має складну нелінійну залежність у початкові моменти

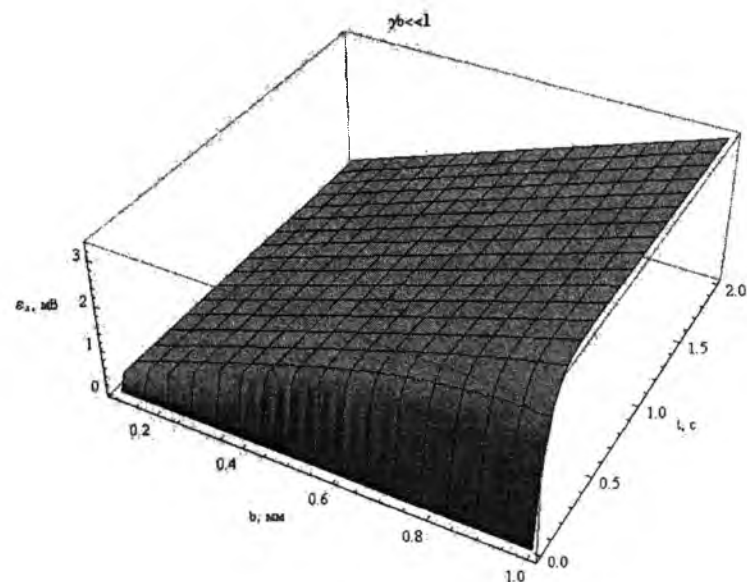


Рис. 5. Залежність поперечної термоерс ϵ_x АОТ із $ZnAs_2$ у випадку оптичного пропускання ($\gamma b \ll 1$) від часу t і висоти b термоелемента при термостатуванні нижньої робочої грані.

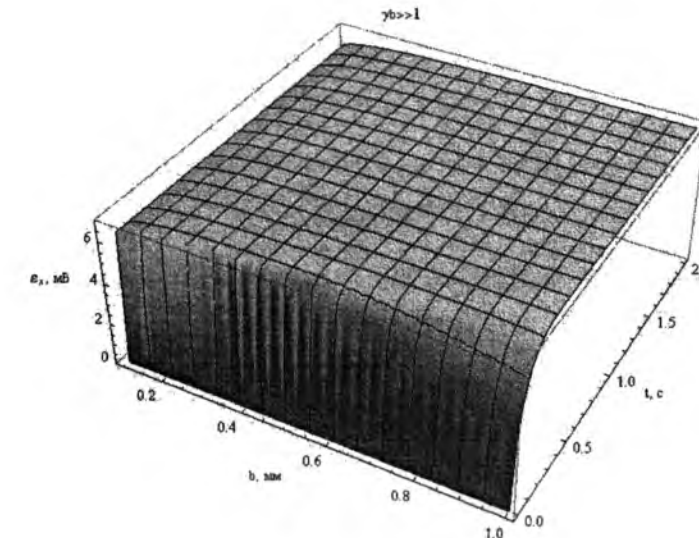


Рис. 6. Залежність поперечної термоерс ϵ_x АОТ із $ZnAs_2$ у випадку поверхневого поглинання ($\gamma b \gg 1$) від часу t і висоти b термоелемента при термостатуванні нижньої робочої грані.

часу і квазілінійну залежність у більш пізні моменти часу. Наведені результати теоретичних досліджень АОТ при антипаралельних напрямках променевого потоку і градієнта температури дають можливість реєстрації та контролю променивих потоків підвищеної густини в широкому спектральному

діапазоні.

Гуцул І.В. - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної фізики.
Гуцул В.І. - кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри теоретичної фізики.

- [1] А.А. Ащеулов, В.М. Кондратенко, Ю.Б. Пилявский, И.М. Раренко, ФТП 5(7), 1330 (1984).
- [2] W. Tomson, Math. Phys. Pub. (1), 266 (1882).
- [3] В.Н. Слипченко, А.А. Снарский, ФТП 8(10), 2010 (1974).
- [4] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства (Наукова думка, Киев, 1979).
- [5] А.А. Снарский, ФТП 11(10), 2053 (1977).
- [6] А.А. Снарский, А.М. Пальти, А.А. Ащеулов, ФТП 31(11), 1281 (1997).
- [7] А.А. Ащеулов, І.В. Гуцул, А.І. Раренко, УФЖ 42(6), 698 (1997).
- [8] А.А. Ащеулов, І.В. Гуцул, А.І. Раренко, Опт. журн. (4), 78 (1993).
- [9] І.В. Гуцул, Журн. фізичних досліджень 3(1), 98 (1999).
- [10] А.В. Лыков, Теория теплопроводности (Высшая школа, Москва, 1967).

I.V. Gutsul, V.I. Gutsul

Non-Stationary Temperature Distribution and Thermoelectromotive Force for Optical Thermoelement at Anti-Parallel Directions of Temperature Gradient and Ray Current

Chernivtsi National University, 58012 Kotsiubynsky Str., 2, Chernivtsi, Ukraine, e-mail: kftf@chnu.edu.ua

The possibilities of utilization of anisotropic optical thermoelements (AOT) with different magnitudes of optical transparency for the registration and transformation of high-intensive ray currents are observed. The solution of non-stationary unhomogeneous equation of thermoconductivity is presented taking into account the Bouguer Lambert law at anti-parallel directions of ray current and temperature gradient for the anisotropic plate $ZnAs_2$. It is shown that the non-stationary temperature distribution is determined by anisotropy of thermoconductivity and optical properties of thermoelement material and is characterized by complicated non-linear dependence both of coordinates and time. The expressions for the thermoelectromotive force are obtained for the case of optical transmitting and surface absorption. The dependences of transversal thermoelectromotive force on the time and height of thermoelement are investigated.

Keywords: transversal thermoelectromotive force, coefficient of thermoelectromotive force, coefficient of thermoconductivity, anisotropic thermoelement, thermostat, equation of thermoconductivity, Bouguer Lambert law.

А.С. Шірінян

Про роль мезоентропії в термодинаміці фазових перетворень першого роду в сплавах

Навчально-науковий центр «Фізико-хімічне матеріалознавство» КНУ імені Тараса Шевченка і НАНУ,
вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна, e-mail: aramshirinyan@ukr.net

Розглянуто термодинаміку утворення нової фази в бінарному сплаві з врахуванням хімічного виснаження та розподілу зародків за розмірами, який дає ентропійну складову до енергії системи при високих температурах перетворення. Показано принципову можливість отримання функції розподілу зародків нової фази за розмірами у рамках загальної варіаційної задачі для функціоналу Гіббса. Обговорюється хімічне виснаження зумовлене різницею складів зародку нової фази і розчину метастабільного сплаву. Розкрито роль мезоентропії для визначення загальної енергії фазового перетворення першого роду.

Ключові слова: зародок нової фази, потенціал Гіббса, хімічне виснаження, мезоентропія, розподіл за розмірами, центри зародкоутворення, варіаційна процедура.

Стаття поступила до редакції 10.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Фазове розділення метастабільного сплаву, стан якого описується зоною між кривими бінодалі й спінодалі фазової діаграми, може характеризуватися послідовними стадіями: зародкоутворення (або так званої нуклеації), незалежного росту частинок нової фази, перехідною стадією (або проміжною) і коалесценцією (або стадією оствальдівського дозрівання). Після першої стадії формується високодисперсний гетерогенний сплав (нерідко рентгенаморфний) і така еволюція системи пов'язана з імовірністю флукуаційного подолання енергетичного бар'єра фазового перетворення здатними до росту зародками нової фази [1-3].

Розробка технологій виробництва високодисперсних матеріалів, в основі яких лежить процес контрольованого утворення нової фази, потребує даних, що пов'язує на різних стадіях фазового розділення розподіл зародків фази за розмірами, хімічне виснаження середовища, кількість частинок нової фази з початковими умовами (температурою, ступенем пересичення та концентрацією хімічних елементів в суміші). Особливий інтерес викликають випадки сильної концентраційної залежності швидкості утворення нової фази в твердих металевих сплавах (особливо в сплавах, що знаходяться в умовах радіаційного опромінення). У працях авторів Ж. Маркузі (J.A. Marqusee), С.А. Кукушкіна, А.В. Коропова, А.М. Гусака показано, що проблема опису фазового

розділення для ненульових пересичень на початкових стадіях залишається невирішеною [4-8]. Як показано А. І. Русановим, для пароутворення, яке відбувається в кінцевих системах зі зміною густини, врахування першої стадії утворення фази в теорії Д. Гіббса (зародкоутворення), може істотно змінити термодинаміку фазового перетворення [9]. Подібні міркування і результати знаходять застосування для твердих речовин [10], що виявляє суттєву залежність пізніх стадій фазового розділення від першої стадії [11-13]. Саме тому актуальним є вдосконалення теорії Д. Гіббса (J. W. Gibbs) утворення нових фаз на першій стадії, що супроводжується зміною складу для узгодження з новими експериментальними результатами. Одним з можливих способів уточнення і перегляду теорії є використання наближення теорії функціонала густини енергії, де система характеризується функціоналом вільної енергії, що залежить від просторового розподілу параметра порядку [14-15]. За таким підходом дослідження вимагає вивчення гіперповерхні потенціалу Гіббса $\Delta G = \Delta G\{C(r)\}$ у просторі довільних функцій атомних концентрацій $C(r)$ хімічного компонента та знання густини потенціалу Гіббса $\Delta_g(C)$ як функції складу для всіх проміжних станів між рівноважними станами.

Експерименти для кристалізації аморфних сплавів [16-19] свідчать про те, що на початковій стадії утворення нової фази іншого складу, коли має місце одночасне утворення великої кількості

частинок нової фази, відбувається, по-перше, хімічне виснаження компонентом у твердому розчині і, по-друге, утворюється розподіл великої кількості частинок нової фази за розмірами. Наведене вказує на необхідність врахування впливу зазначених ефектів на утворення енергетично метастабільних станів системи після першої стадії фазового розділення.

Метою даної роботи є розробка і застосування узагальненого термодинамічного підходу до проблеми феноменологічного опису фазового перетворення першого роду в бінарному сплаві з врахуванням одночасного колективного утворення зародків нової фази, хімічного виснаження сплаву компонентом унаслідок утворення нової фази іншого складу і просторового розподілу частинок нової фази.

За своєю структурою статтю побудовано таким чином: спочатку визначено сутність хімічного виснаження (розділ 1) і розкрито ідею врахування просторового розташування зародків нової фази (розділ 2), далі сформульовано загальну варіаційну задачу отримання функції розподілу зародків від розміру (розділ 3) і приведено результати розрахунку для випадку стехіометричної нової фази (розділ 4).

I. Хімічне виснаження компонентом

Розглянемо спочатку сутність питання різної стехіометрії нової й батьківської фаз у випадку багатокомпонентних сплавів на підставі закону збереження речовини [20]. Для цього оцінимо розмір дисперсної складової системи, в межах якої може відбуватися утворення зародка нової фази іншого складу.

Уявимо двокомпонентний сплав: нехай C_0 – мольна частка компонента В (концентрація) в сплаві до формування зародка нової фази, C_n – стехіометрія або атомний склад компонента В у зародку нової фази. Припустимо, що склад нової фази має відрізнятись від складу початкової фази ($C_n \neq C_0$). Надалі початкову фазу будемо називати також батьківською або материнською фазою. Надалі використаємо спрощення, які не змінюють загального (основного) результату. Прийmemo, що нова фаза є проміжною і має дуже вузький концентраційний інтервал розчинності, так що можна прийняти, що нова фаза має точну стехіометрію складу $C_n = \text{const}$. Нехай N_0 і N_n – число атомів у початковій і новій фазах, відповідно. Внаслідок появи зародка нової фази іншого складу C_n склад навколо зародка нової фази змінюється і стає C_p (навколо зародка середовище виснажується компонентом В і формується просторова зона підведення речовини): наприклад, для $C_0 = 0,2$ і $C_n = 0,9$, одержимо $C_p < 0,2$ і, відповідно, $C_p \neq C_0$. Якщо утворюється і починає зростати зародок нової фази, то виникає необхідність „зібрати” атоми сорту В навколо зародка. Мінімальну кількість атомів N_0^* такої системи, в якій може з'явитися один зародок нової фази критичного розміру r_{kp} і кількістю атомів

N_n^* , може бути обчислено із закону збереження речовини: $C_0 N_0^* = C_n N_n^*$. У сферичному випадку остання умова дає оцінку для знаходження кількості атомів N_0 і радіуса R дисперсної складової сплаву, де матиме місце фазове розділення. Значення N_0 і розмір R не повинні бути менші за значення:

$$N_0^* = N_n^* \cdot C_n / C_0, \quad R^* = \{(n_1 \cdot C_n) / (n \cdot C_0)\}^{1/3} \cdot r_{kp}. \quad (1)$$

Тут n і n_1 – атомні густини (на одиницю об'єму) у початковій і новій фазах відповідно, r_{kp} – радіус критичного зародка нової фази. Фазове перетворення стає неможливим для розмірів $R < R^*$ та/або $N_0 < N_0^*$.

Умова (1) засвідчує, що чим більший об'єм зародка іншого складу, тим більше хімічне виснаження компонентом у сплаві при фіксованому розмірі зони підведення хімічного елементу. Як показує наш аналіз врахування хімічного виснаження у термодинаміці фазового перетворення першого роду приводить до збільшення енергетичного бар'єра утворення нової фази [20-21]. Тому ефектом виснаження не можна нехтувати.

У подальшому можна умовно прийняти, що об'єм зони підведення речовини пропорційний об'єму зародка так, що в середньому хімічне виснаження (склад C_p) в сплаві навколо зародків є однаковим в різних зонах сплаву. З таким підходом припускається, що кожному зародку відповідає «власна» зона підведення речовини так, що всі вони утворюють більш-менш усереднене поле концентрації C_p в батьківській фазі.

II. Мезоентропія як енергетична складова

Розглянемо спрощену модель одночасного утворення багатьох сферичних зародків нової фази в сплаві, приймаючи центри утворення зародків рівномірно розподіленими в об'ємі, так що на кожен зародок доводиться зона підведення речовини радіуса R , яку можна оцінити із співвідношення

$$R \approx \sqrt[3]{\frac{3V_{tot}}{4\pi N_y}} \quad (V_{tot} - \text{об'єм сплаву}; N_y - \text{кількість}$$

зародків або центрів утворення зародків нової фази, $V = V_{tot}/N_y$ – об'єм сплаву, що припадає на один центр утворення нової фази) і який приблизно дорівнює половині середньої відстані між центрами зародкоутворення (рис. 1).

Повільна швидкість дифузії атомів може стати обмеженням, що призводить до ефектів незалежності центрів утворення нової фази та фактичної ізоляції зародків нової фази. Тому з появою зародків нової фази в сплаві може виникати так звана «мезоентропія», ентропія хаотичного просторового розташування зародків нової фази [22]. Мезоентропія враховує складові частини цілого (у приведеному випадку це зародки нової фази і просторові зони підведення речовини), самостійні одиниці сплаву, які мають свою специфічну макроскопічну властивість. Такими одиницями можуть бути, приміром, домени у

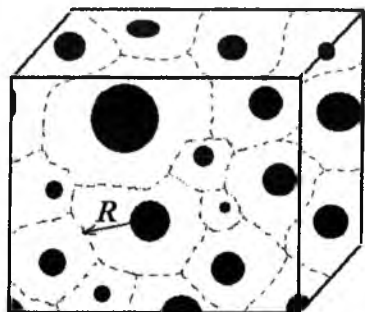


Рис. 1 Модель високодисперсного сплаву під час фазового розділення. Пунктирними кривими показано зону підведення речовини до зародку, коло – зростаючі зародки нової фази іншого складу.

ферромагнетиках, монокристали в полікристалічному зразку, вакансії, зерна в полізернистих матеріалах. Якщо навколо зародків нової фази зони підведення речовини для різних зародків не перекриваються або це перекриття є невеликим (приміром, коли об'ємна дифузія заморожена), то можна вважати такі зони із зародком усередині як самостійні одиниці цілої системи. У разі ж повного перекриття зон підведення (швидка дифузія) мезоентропія може бути розрахована щодо самих зародків, які мають властивості нової фази. Облік кількості рівносильних розташувань зародків в просторі сплаву визначає величину мезоентропії, яка визначається за формулою :

$$S_{mix} = -k_B N_u \sum_{j=1}^{j_{max}} X_j \ln(X_j) \quad (2)$$

Тут S_{mix} – мезоентропія, $X_j = f(r_j)/N_u$ – частка зародків певного розміру або центрів утворення нової фази, в яких зародки мають розміри r_j (j – номер зародка нової фази або центру зародкоутворення); $f(r_j)$ – кількість зародків, що мають розміри r_j , k_B – стала Больцмана.

Зміна потенціалу Гіббса, що пов'язана лише з «мезоентропією» визначиться:

$$\Delta G_{mix} = k_B T \cdot N_u \sum_{j=1}^{j_{max}} X_j \ln(X_j) \quad (3)$$

Тут T – абсолютна температура. Вираз (3) є конфігураційним внеском в зміну енергії сплаву, що стає суттєвим при високих температурах перетворення.

Враховуємо вищевказані два чинники виснаження і мезоентропії задля розрахунку зміни потенціалу Гіббса всього сплаву.

III. Загальна варіаційна задача визначення функції розподілу зародків від розміру

Зміна потенціалу Гіббса метастабільного сплаву ΔG_{tot} у разі утворення ансамблю зародків нової фази різного розміру має враховувати вираз (3) і запишеться:

$$\Delta G_{tot} = N_u \sum_{j=1}^{j_{max}} X_j \Delta G(r_j | R_j) + k_B T \cdot N_u \sum_{j=1}^{j_{max}} X_j \ln(X_j) \quad (4)$$

Тут R_j – радіус зони підведення речовини в j -тому центрі зародкоутворення, $\Delta G(r_j | R_j)$ – зміна потенціалу Гіббса для однієї дисперсної складової системи. Якщо використання першого доданку у формулі (4) зміни потенціалу Гіббса є традиційним, то врахування другого доданку поки що залишається поза увагою дослідників. Випадок $N_u=1$ відповідає ситуації з одним центром утворення зародку нової фази.

У нашому випадку ми припускаємо наявність можливих максимумів і мінімумів енергії системи ΔG_{tot} з множинними зародками різного розміру від кількості центрів зародкоутворення N_u . Ми припускаємо, що в деякому інтервалі температур метастабільний (або стабільний) мінімум ΔG_{tot} може бути досягнутий при певному оптимальному значенні N_u , відмінному від одиниці, і сплав, що знає фазове розділення, може опинитися в ньому

досить довго на шляху до абсолютного мінімуму. Сплав в такому проміжному рівноважному стані може сприйматися як рентгеноаморфний, а подальша еволюція сплаву може бути повільною, що може бути зумовлено принаймні двома чинниками: повільною дифузійною коалесценцією й необхідністю подолання нового енергетичного бар'єра функціонала ΔG_{tot} і зміни кількості центрів N_u з одного значення на інше. У попередніх працях автора подібний підхід (без врахування мезоентропії) отримав назву «ефекту затору» (подібного до автомобільного) через затримку або зупинку в фазовому перетворенні зумовлені скупченням зародків, еволюція яких має схожі риси і супроводжується перерозподілом компонентів [21-22]. Головною причиною такого скупчення на довгий час є потреба перерозподілу хімічних компонентів для формування нової енергетично більш вигідної конфігурації сплаву.

Завдання на знаходження екстремумів для виразу (4) в такому наближенні може стати варіаційним завданням на визначення оптимальної функції розподілу зародків за розмірами $f(r)$. У подальшому $f(r)$ розглядається як неперервна функція, що являє собою кількість частинок нової фази розміру r в інтервалі $[r, r+dr]$ і нормоване на один центр утворення зародка нової фази:

$$\int_0^R f(r) dr = 1 \quad (5)$$

Ми також припускаємо, що на початковій стадії

одночасного утворення багатьох зародків нової фази розкид за розмірами частинок нової фази є невеликим (частинки нової фази розташовані просторово далеко один від одного, не торкаються) й опис може бути даний у рамках наближення середнього розміру зони підведення речовини (значення R_j є приблизно однаковим для всіх зародків, $R_j = R$).

Поставимо у відповідність величині X_j такий інтервал за розмірами dr , щоб виконувалося співвідношення: $X_j = f(r) dr$. Це дасть змогу записати суму в формулі (4) через інтеграл:

$$\Delta G_{tot}(\{f(r)\} | R) = N_u \Delta G(\{f(r)\} | R) + N_u k_B T \int_0^R f(r) \ln f(r) dr \quad (6)$$

Тут $\{f(r)\}$ позначено множину довільних функцій розподілу за розмірами зародків. Мезоентропійний фактор робить завдання визначення оптимальної енергії системи (6) від кількості центрів зародкоутворення N_u нелінійним. Перший доданок дорівнює:

$$\Delta G(\{f(r)\} | R) = \Delta G_1(\{f(r)\} | R) + \Delta G_2(\{f(r)\} | R) + \Delta G_3(\{f(r)\} | R) - \Delta G_4(R), \quad (7)$$

$$\Delta G_1(\{f(r)\} | R) = n \cdot \Delta g_n(C_n(\{f(r)\} | R)) \cdot \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr,$$

$$\Delta G_2(\{f(r)\} | R) = n \left(V - \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \right) \Delta g_0(C_p(\{f(r)\} | R)),$$

$$\Delta G_3(\{f(r)\} | R) = \sigma \cdot \int_0^R f(r) 4\pi r^2 dr, \quad \Delta G_4(R) = n \cdot V \cdot \Delta g_0(C_0).$$

Тут V – об'єм, що припадає на один центр зародкоутворення і приблизно рівний об'єму зони підведення речовини $V \cong \frac{4}{3} \pi R^3$, $n = n_l$ – атомна

густина речовини сплаву n і зародку n_l , σ – питома поверхнева енергія зародку, r – радіус зародка. Вибір функцій вільних енергій Гіббса (енергія на атом) для нової фази $\Delta g_n(C_n(\{f(r)\} | R))$ і для розчину

батьківської фази $\Delta g_0(C_p(\{f(r)\} | R))$ може бути різним і залежить від хімічного складу в сплаві C_p , в новій фазі C_n і від початкового складу в сплаві C_0 до зародкоутворення.

Умова збереження речовини, що зв'язує хімічний склад в зародках зі складом навколо, запишеться так:

$$\int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 C_n(\{f(r)\} | R) dr + \left(V - \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \right) C_p(\{f(r)\} | R) = VC_0 \quad (8)$$

Точний аналіз вимагає вивчення гіперповерхні $\Delta G_{tot}(\{f(r)\} | R)$ у функціональному просторі довільних функцій розподілу $f(r)$. Заслугує на увагу те, що концентрація C_p також залежить від розподілів $\{f(r)\}$. Питання про оптимальну концентрацію в частинках нової фази, оптимальний розподіл $f(r)$ та існування метастабільного стану

сплаву вирішується за допомогою варіаційного завдання для рівнянь (6-8), коли бар'єр переходу в цей стан шукається як точка перевалу, а сам метастабільний стан як локальний мінімум гіперповерхні функціонала енергії $\Delta G_{tot}(\{f(r)\} | R)$.

Скористаємося методом Ейлера-Лагранжа для знаходження екстремальної функції розподілу за

розмірами зародків. Метод невизначених множників Ейлера-Лагранжа вимагає дослідження відповідного

функціонала:

$$L(\{f(r)\}|R) = N_y \Delta G(\{f(r)\}|R) + N_y k_B T \int_0^R f(r) \ln f(r) dr - \mu \cdot \left(\int_0^R f(r) dr - 1 \right) \quad (9)$$

Тут μ – коефіцієнт Лагранжа, що грає роль хімічного потенціалу і який визначається з граничних умов. Звичайна варіаційна процедура приводить до системи рівнянь:

$$\frac{\delta L(\{f(r)\}|R)}{\delta C_n} = 0 \quad (10,а)$$

$$\frac{\delta L(\{f(r)\}|R)}{\delta f(r)} = 0 \quad (10,б)$$

$$\frac{\delta L(\{f(r)\}|R)}{\delta \mu} = 0 \quad (10,в)$$

$$\frac{\delta L(\{f(r)\}|R)}{\delta N_y} = 0 \quad (10,г)$$

Загальний аналітичний розв'язок для завдання (7-10) вдається знайти лише для окремих випадків, які можуть слугувати відправними для загального розуміння.

IV. Результат розрахунку для оптимальної функції розподілу зародків за розмірами

Величину концентрації для випадку стехіометричної фази C_n можна вважати відомою, і необхідність у знаходженні варіаційної похідної (10а) відпадає. Аналогічно концентрацію збідненого компонентом розчину навколо зародків теж вважаємо усюди однаковою. Згідно з виразом (8) можна записати:

$$C_p(\{f(r)\}|R) = C_0 + \frac{\int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \cdot (C_0 - C_n)}{V - \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr} \quad (11)$$

Вираз (10б) для варіаційної похідної після необхідних математичних перетворень дасть змогу визначити оптимальний розподіл $f_{on}(r)$, що запишеться умовою:

$$\frac{4 \pi r^3 n}{3} \left\{ \Delta g_n(C_n) - \Delta g_0(C_p(f_{on}(r)|R)) + \frac{\partial \Delta g_0(C)}{\partial C} \Big|_{C_p} \cdot \Delta C(\bar{\rho}) \right\} + 4 \pi r^2 \sigma + kT \{1 + \ln f_{on}(r)\} - \tilde{\mu} = 0 \quad (12)$$

Тут позначено $\tilde{\mu} = \mu / N_y$, $\Delta C(\bar{\rho}) = C_0 - C_p = \frac{(C_0 - C_p)\bar{\rho}}{(1 - \bar{\rho})} = \frac{(C_n - C_0)}{(1 - \bar{\rho})}$ – середнє виснаження в сплаві, $\bar{\rho} = \bar{V}_n / V$ – середня об'ємна частка зародків нової фази в сплаві,

$\bar{V}_n = \int_0^R f_{on}(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr$ – середній об'єм одного зародку нової фази в сплаві.

Вираз у фігурних дужках (12) є ефективною рушійною силою перетворення. Позначимо його:

$$\Delta g_{ef}(\bar{\rho}) = \Delta g_n(C_n) - \Delta g_0(C_p(\bar{\rho})) + \frac{\partial \Delta g_0(C)}{\partial C} \Big|_{C_p} \cdot \Delta C(\bar{\rho})$$

Якщо ввести ефективний термодинамічний потенціал перетворення:

$$\Delta G_{ef}(r, \bar{\rho}) = \frac{4 \pi r^3 n}{3} \Delta g_{ef}(\bar{\rho}) + 4 \pi r^2 \sigma,$$

то розв'язок рівняння (12) можна записати таким виразом:

$$f_{on}(r) = \frac{A}{e} \cdot \exp \left\{ - \frac{\Delta G_{ef}(r, \bar{\rho})}{k_B T} \right\} \quad (13)$$

де ми позначили $A = \exp\{-\tilde{\mu} / k_B T\}$.

Отже, оптимальна функція розподілу за розмірами, яка встановлюється на початковій стадії еволюції, відповідає розподілу Больцмана для системи в зовнішньому енергетичному полі

$\Delta G_{ef}(r, \bar{\rho})$.

Першою важливою обставиною тут є те, що врахування конфігураційної енергії (3) дає можливість одержати вираз (13) за допомогою варіаційного обчислення. Отже, вплив мезоентропії в термодинаміці фазового перетворення першого роду виявляється важливим і полягає у можливості знаходження явного виразу для функції розподілу зародків за розмірами $f_{on}(r)$. По-друге, такий вплив стає суттєвим для високих температур.

Друга особливість полягає в тому, що середня об'ємна частка нової фази в сплаві $\bar{\rho}$ залежить від функції розподілу $f_{on}(r)$, а тому вираз (13) є трансцендентним інтегральним рівнянням відносно функції $f_{on}(r)$. Отже, у загальному випадку одержуємо само узгодження. Залежно від значення середньої об'ємної частки нової фази в сплаві $\bar{\rho}$ середнє виснаження $\Delta C(\bar{\rho})$ і, відповідно, ефективна рушійна сила перетворення $\Delta g_{ef}(\bar{\rho})$ будуть різними (значення $\Delta g_{ef}(\bar{\rho})$ може бути додатним або від'ємним). Це, зі свого боку, приводить до

різних залежностей $\Delta G_{ef}(r, \bar{\rho})$: монотонно зростаючих або немонотонних з максимумом. Згідно з умовою (13) залежності $f_{on}(r)$ також можуть бути різними.

Покажемо це на прикладі модельного метастабільного сплаву з залежністю густини енергії Гіббса від складу параболічного типу (вгнута крива $\Delta g_0(C)$ з мінімумом на рис. 2) і нової стехіометричної фази (вузька крива $\Delta g_n(C)$ з мінімумом в точці $\Delta g_n(C_n)$ на рис. 2). Тут випадок (а) відповідає умові енергетичної вигідності утворення зародків нової фази в метастабільному сплаві з початковим складом C_0 . Збільшення кількості зародків або зростання об'ємної частки нової фази приводить до зміни складу в сплаві C_p і до зменшення рушійної сили фазового перетворення $\Delta g_{ef}(\bar{\rho})$ (що показано на рис. 2 стрілками). Умова (б) на рис. 2, коли $\Delta g_{ef}(\bar{\rho}_{кр}) = 0$, визначає значення об'ємної частки нової фази $\bar{\rho}_{кр}$, коли фазовий перехід стає термодинамічно невигідним. Це виконується за умов спільної дотичної між

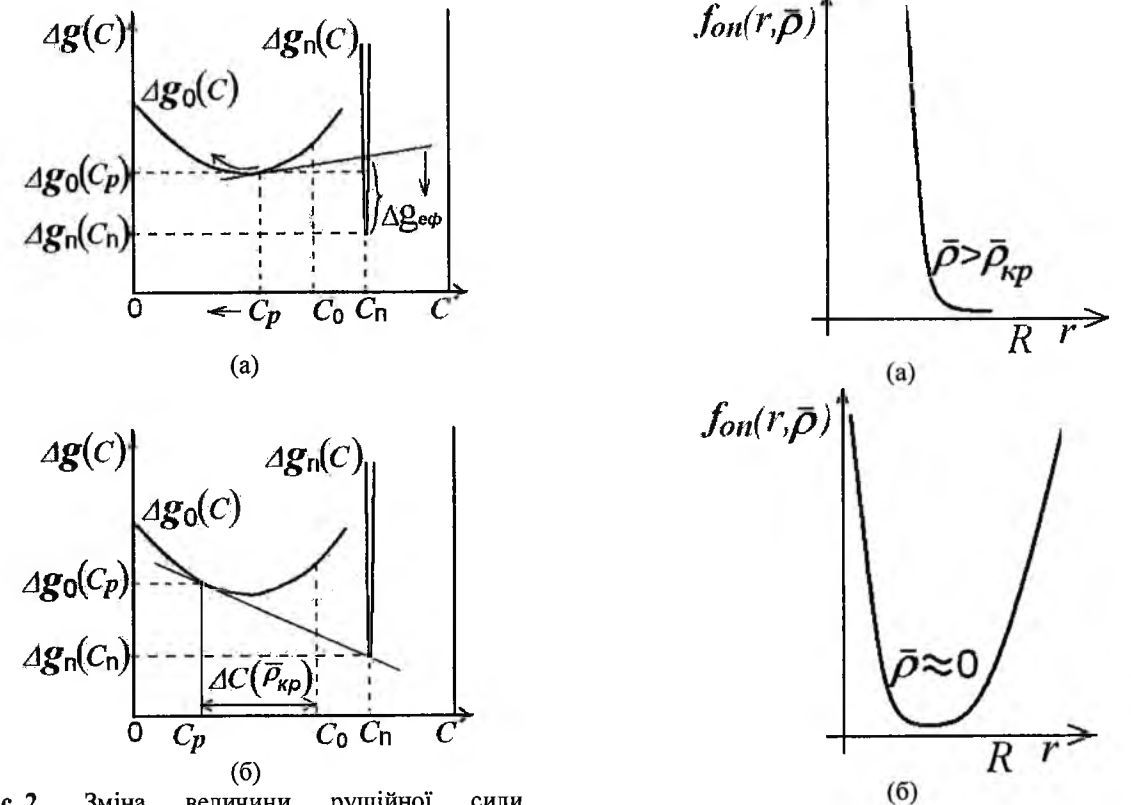


Рис. 2. Зміна величини рушійної сили перетворення $\Delta g_{ef}(\bar{\rho})$: (а) – зменшення рушійної сили з ростом об'ємної частки нової фази, (б) – граничний випадок відсутності рушійної сили фазового перетворення для великої частки нової фази $\rho > \bar{\rho}_{кр}$, где $\bar{\rho}_{кр}$ визначається з умови $\Delta g_{ef}(\bar{\rho}_{кр}) = 0$.

Рис. 3. Якісний профіль функції $f_{on}(r)$ для різних значень середньої об'ємної частки нової фази $\bar{\rho}$ в сплаві, що зазнає фазове розділення - два граничні випадки: для $\rho > \bar{\rho}_{кр}$ (експоненціальна спадна залежність) і розподіл з $\bar{\rho} \approx 0$ (немонотонний з мінімумом).

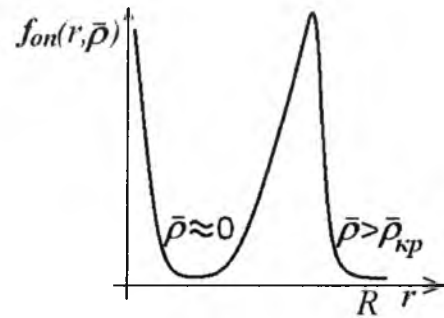


Рис. 4. Вид функції розподілу зародків за розмірами $f_{on}(r)$ у разі утворення два класи зародків нової фази: малих з об'ємною часткою $\bar{\rho} \approx 0$ і великих з об'ємною часткою $\rho > \bar{\rho}_{кр}$.

залежностями $\Delta g_n(C)$ і $\Delta g_0(C)$ і максимального хімічного виснаження середовища $\Delta C(\bar{\rho}_{кр}) = (C_n - C_0)/(1 - \bar{\rho}_{кр})$.

Після підрахунку ми отримаємо значення об'ємної частки нової фази $\bar{\rho}_{кр}$:

$$\bar{\rho}_{кр} = 1 + \frac{\left. \frac{\partial \Delta g_0(C)}{\partial C} \right|_{C_p} \cdot (C_0 - C_n)}{\Delta g_n(C_n) - \Delta g_0(C_p)}$$

Вираз (13) дає змогу зробити якісний висновок щодо виду функції розподілу $f_{on}(r)$ для різних значень $\bar{\rho}$ об'ємних часток зародків нової фази в сплаві:

- для великих значень $\bar{\rho}$ (коли $\rho > \bar{\rho}_{кр}$, $\Delta g_{ef}(\bar{\rho}) > 0$, залежність $\Delta G_{ef}(r, \bar{\rho})$ від розміру зародка r є зростаючою) функція $f_{on}(r)$ повинна бути спадною (рис. 3,а);

- при малих значеннях $\bar{\rho} \approx 0$ (коли

$\Delta g_{ef}(\bar{\rho}) \rightarrow \Delta g_{ef}(0)$, а залежність $\Delta G_{ef}(r, \bar{\rho})$ від r стає немонотонною з максимумом) функція $f_{on}(r)$ буде немонотонною з мінімумом (рис. 3,б).

У разі присутності в гетерогенному сплаві як малих за розмірами зародків нової фази так і великих зародків можуть сформуватися два класи розмірів так, що малі за розмірами відповідають умові $\bar{\rho} \approx 0$, а великі – $\rho > \bar{\rho}_{кр}$. Загальна картина виявиться подібною до того, що наведено на рис. 4.

Таким чином, врахування ентропійної складової до енергії системи щодо просторового розподілу зародків нової фази свідчить про можливість: по-перше, самого визначення і, по-друге, немонотонної залежності функції розподілу зародків нової фази за розмірами. Наведений підхід укладається в рамки загальної варіаційної задачі знаходження оптимальної точки фазового перетворення першого роду, що визначає функціонал Гіббса перетворення і стає суттєвим для високих температур фазового розділення.

Подальші дослідження у цьому напрямі мають бути спрямовані на пошук реальних систем і експериментальних ситуацій, де вплив мезоентропії стає домінуючим. Попередні оцінки виявляють такі можливості для сплавів, що знаходяться в умовах радіаційного опромінення і високих температурних умов експлуатації.

Роботу виконано в рамках напряму досліджень навчально-наукового центру "Фізико-хімічне матеріалознавство" Київського університету імені Тараса Шевченка та НАН України «механізми формування мікро- та нанокмпозиційних матеріалів і структур, що є перспективними для використання в технологіях та ядерній енергетиці».

Шірінян А.С. – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [17] К.В. Чуистов, Металофізика і Новітні Технології 17(4(6)), 3 (1995).
- [18] А.В. Серебряков, Металофізика і Новітні Технології 13(5), 115 (1991).
- [19] K.F. Kelton, Philosophical Magazine Letters 77(6), 337 (1998).
- [20] A.S. Shirinyan, M. Wautelet, Nanotechnology 15, 1720 (2004).
- [21] A.S. Shirinyan, A.M. Gusak, P.J. Desre, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials 7, 17 (2000).
- [22] А.С. Шірінян, Зміна фізико-хімічних властивостей наноматеріалів у розмірно-залежних фазових перетвореннях першого роду. (Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла) (КНУ імені Тараса Шевченка, Київ, 2012).

A. Shirinyan

On the Role of Mesoentropy in Thermodynamics of First Order Phase Transformations in Alloys

"Physical-chemical materials science" center of Kyiv National University and National Academy of Sciences of Ukraine, Physics Faculty, Kyiv Taras Shevchenko National University, vul. Volodymyrska 61, 01601, Kyiv, Ukraine, aramshirinyan@ukr.net

A thermodynamics of a new phase formation in a binary alloy, taking into account the chemical depletion and the size distribution of new phase nuclei giving the energy input at high temperatures, is considered. It is shown the principal possibility of obtaining of the size distribution function for nuclei in the framework of a general variation procedure for the Gibbs free energy functional. The 'chemical depletion' related to the difference of compositions of the new phase embryo and the solution of the solid metastable alloy is discussed. The role of the 'mesoentropy' for the determination of whole energy of first order phase transformation is manifested.

Keywords: new phase embryo, Gibbs potential, chemical depletion, mesoentropy, size distribution, nucleation sites, variational procedure.

- [1] M. Volmer, A. Weber, Zeitschrift für Physikalische Chemie Bd A 119(3/4), 277 (1926).
- [2] Я. Б. Зельдович, Журнал Экспериментальной Теоретической Физики 12(11/12), 525 (1942).
- [3] Я.И. Френкель, Кинетическая теория гидкостей (Наука, Ленинград, 1975).
- [4] J.A. Marqusee, J. Ross, Journal of Chemical Physics 80, 536 (1984).
- [5] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов, Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход) (Наука, Санкт-Петербург, 1996).
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Успехи Физических Наук 168(10), 1083 (1998).
- [7] А.В. Коропов, С.А. Кукушкин, Д.А. Григорьев, Журнал Технической Физики 69(7), 53 (1999).
- [8] А.М. Gusak, G.V. Lutsenko, Philosophical Magazine A, 85(12), 1323 (2005).
- [9] А.И. Русанов, Фазовые равновесия и поверхностные явления (Химия, Ленинград, 1967).
- [10] F. Liu, R. Kirchheim, Scripta Materialia 51, 521 (2004).
- [11] A.S. Shirinyan, M.P. Kudyn, Ukrainian Journal of Physics 50 (2008).
- [12] А.С. Шірінян, Н.П. Кудин, Металлофізика и Новейшие Технологии 29(11), 1537 (2007).
- [13] А.О. Ковальчук, А.С. Шірінян, J.W. P. Schmelzer, Вісник ЧНУ імені Б. Хмельницького. Серія фізико-математичні науки 171, 8 (2009).
- [14] K.F. Kelton, Solid State Physics 45, 75 (1991).
- [15] А.Г. Хачатурян, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов (Наука, Москва, 1974).
- [16] A. Blatter, J. Gfeller, M. Allmen, Journal of the Less-Common Metals 50(26), 317 (1988).

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк¹, Б.П. Волочанська¹, Т.О. Паращук² Термодинамічні параметри кристалів п्लомбум телуриду: DFT-розрахунок

¹ Кафедра фізики і хімії твердого тіла
Фізико-хімічний інститут

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: bvolochanska@i.ua
² Івано-Франківський національний медичний університет
вул. Галицька 2, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: taras-parashchuk@i.ua

На основі аналізу кристалічної типу NaCl та електронної будови кристалів PbTe побудовано кластерні моделі для розрахунку геометричних та термодинамічних параметрів. Згідно теорії функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного валентного базисного набору B3LYP визначено температурні залежності енергії ΔE та ентальпії ΔH утворення, енергії Гіббса ΔG та ентропії ΔS і молярних теплоємностей при сталому об'ємі C_V та тиску C_p . Одержані аналітичні вирази температурних залежностей представлених термодинамічних параметрів, які апроксимовані із даних квантово-хімічних розрахунків за допомогою математичного пакету Maple 14.

Ключові слова: DFT, моделі кластерів, термодинамічні параметри, п्लомбум телурид.

Стаття поступила до редакції 07.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Одним з перших матеріалів, на який звернув увагу Іоффе, із відродженням термоелектричних досліджень на початку 60-х рр. минулого століття, був п्लомбум телурид [1], [2]. Це перспективний матеріал як для теоретичних, так і для експериментальних досліджень, що зумовлено його особливими фізико-хімічними властивостями та високою ефективністю застосування у промисловості. Прилади на його основі знаходять застосування у напівпровідниковій оптоелектроніці [2], [3] для глибокої інфрачервоної області [4], [5], [6], термофотовольтаїці [1], як матеріали, що працюють в області температур 300-950 K [4]. Вони виступають складовими частинами інфрачервоних детекторів, випромінювальних пристроїв, інфрачервоних лазерів [1] і фотоприймачів [4], сонячних батарей, термоелектричних пристроїв, польових транзисторів та в якості приладів для телекомунікації [7]. Широке використання даного матеріалу у модельних дослідженнях та для практичного застосування зумовлене набором унікальних властивостей п्लомбум телуриду. Зокрема, серед них: мала ширина забороненої зони [1], [2], [4], [5], [7-9], висока рухливість носіїв [5] та висока діелектрична проникність [8], [9].

Попри півстолітню історію інтенсивного дослідження та широкого використання приладів на основі п्लомбум телуриду, результати досліджень теплових характеристик практично відсутні. Проте, для ефективного використання досліджуваних матеріалів у широкому температурному діапазоні важливим є знання поведінки теплових характеристик зі зміною температури. Тому основна мета цієї роботи полягає у визначенні додаткової та доповненні існуючої інформації про фізичні властивості п्लомбум телуриду з використанням розрахунків із перших принципів.

I. Основні фізичні властивості

Пломбум телурид зустрічається в природі у вигляді мінералу алтаїту. Зазвичай він представлений у вигляді суцільних шматків, рідше – у вигляді кубів і октаєдрів [10]. Це олов'яно-білі із жовтуватим відтінком, рідше – із бронзовою мінливістю, непрозорі кристали із характерним металевим блиском, що володіють високою відбиваючою здатністю, доволі крихкі та легко розколюються по площинах (100), проте добре піддаються поліруванню [10], [11]. Із підвищенням температури схильність до розколювання знижується і вже при температурах, вищих 573,15 K кристали PbTe майже

повністю втрачають цю здатність [11]. Алтаїт володіє досконалою спайністю по (100); злам нерівний до раковистого, крихкий, твердість 2-3, мікротвердість 46-60 кг/мм². Питома вага 8,19 г/см³ [10].

Кристалічні структури напівпровідникових сполук A4B6 розподіляються за трьома системами: кубічною, ромбічною і ромбоєдричною [12]. Пломбум телурид кристалізується у кубічній сингонії типу NaCl (B1) [10] з параметром ґратки $a=6,452 \text{ \AA}$ [13]; координаційне число 6; просторова група $O_h^5 - Fm3m$. В результаті взаємодії свинцю і телуру утворюється PbTe, що плавиться з відкритим максимумом при 1190,15 K [10], [14] (рис. 1), межі області гомогенності якого змінюються в залежності від температури і швидкості охолодження. Стехіометричний склад PbTe і склад сплаву, що відповідає максимальній температурі на лінії ліквідусу, не співпадають. Сплав телуру зі свинцем з максимальною температурою плавлення 1197,05 K містить 50,002±0,0005 ат.% Te [10], [14]. Пломбум телурид утворює з телуром евтектику при 85,5 % атомного вмісту Te з температурою плавлення 678 K. Склад евтектики зі сторони свинцю відповідає складу 0,08-0,16 % атомного вмісту Te [14]. Температура

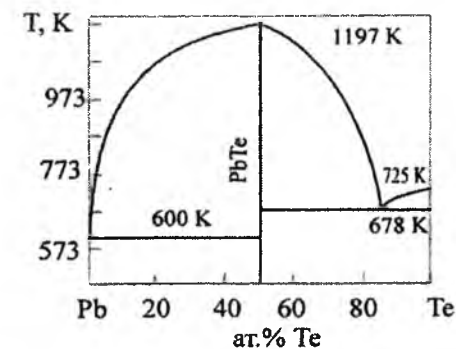


Рис. 1. Діаграма фазової рівноваги системи PbTe [14]

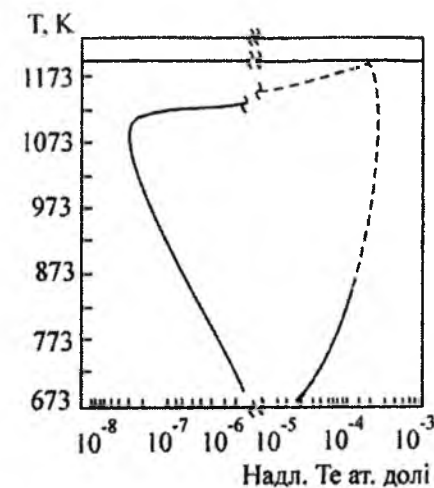


Рис. 2. T-x-проекція системи Pb-Te поблизу сполуки PbTe [14].

плавлення евтектики на 0,7 K нижче точки кристалізації чистого свинцю [14]. Розчинність

телуру у свинці при 573,15 K рівна 0,004 мас.% і зростає із підвищенням температури. Область гомогенності PbTe мінімальна при 1048,15 K і розташована між 49,994 і 50,013 ат.% Te [10].

Згідно даних [10] пломбум телурид при температурах 773,15-873,15 K достатньо леткий і у процесі сублімації, а особливо дистиляції у вакуумі, помітно випаровується. В інтервалі 784,15-961,15 K теплота сублімації рівна 223,15644 кДж/моль. Теплота утворення телуриду свинцю при реакції $Pb+Te=PbTe$ рівна 339,1308 кДж/моль. Різниця електронегативностей PbTe рівна 0,5; частка іонного зв'язку 9%.

Пломбум телурид відноситься до сполук із значною областю гомогенності [14]. На рис. 2 представлена область гомогенності пломбум телуриду визначена [14] методом Бребрика. Максимальна протяжність області відмічена при 1048 K від 49,994 до 50,013 % атомного вмісту Te. Максимальна величина області гомогенності пломбум телуриду спостерігається при температурі 1133 K і складає $1,3 \cdot 10^{19}$ і $6,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при надстехіометрії атомів телуру і пломбуму відповідно. Максимальна концентрація вакансій відповідає температурі плавлення $N_{V_{Pb}} = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

$N_{V_{Te}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При загартуванні від температур вище 873 K спостерігалось явище мікроосадження надстехіометричного телуру всередині кристалу [14]. В області високих температур має місце різка залежність складу кристалу від парціального тиску пари халькогену. При низьких температурах різниця між рівноважними тисками, які відповідають різним складам більш суттєва. Цей факт широко використовують для одержання кристалів із заданими властивостями шляхом ізотермічного відпалу при заданому тиску пари халькогену (металу).

II. Моделі кластерів кристалів

Досягнення сучасних комп'ютерних технологій та поглиблення і розширення теоретичних відомостей про будову речовини розширюють можливості для удосконалення модельних досліджень властивостей кристалів. Найважливішим та найбільш послідовним методом моделювання є ab initio розрахунки [1].

Використання квантово-хімічних методів для побудови структурних моделей кристалів істотно підвищує інформативність одержуваних результатів. Досвід їх практичного застосування свідчить, що найбільш плідним є кластерне наближення, яке передбачає виділення частини кристалічної ґратки з накладання певних граничних умов на атоми поверхні [1], [6], [7].

Кластерні моделі кристалів PbTe утворювалися на основі уявлень про кристалічну структуру даного напівпровідника. Пломбум халькогеніди зазвичай відносять до полярних напівпровідників, тобто зв'язок у даних структурах іонно-ковалентний із

значною долею іонності [4], [11]. Така структура дозволяє створювати кластерні моделі без залучення крайових атомів для компенсації об'єднаних зв'язків.

Першим кроком у нашому розрахунку було визначення таких кристалографічних параметрів

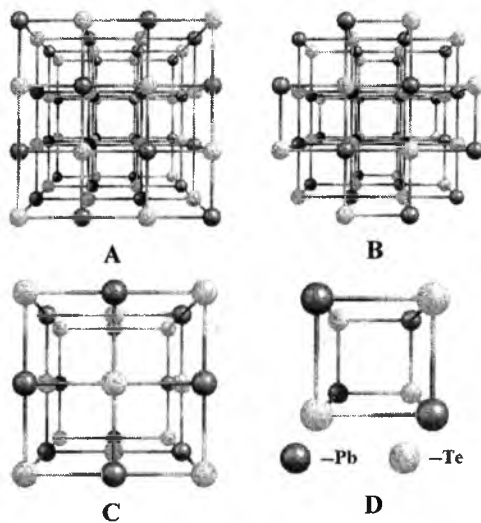


Рис. 3. Модель кластерів А (Pb₃₂Te₃₂), В (Pb₂₈Te₂₈), С (Pb₁₄Te₁₃) і D (Pb₄Te₄) для кубічної фази PbTe.

утвореного кластера, при яких він мав мінімальну потенціальну енергію і максимально відповідав реальному розміщенню атомів у кристалі. Всі розрахунки починалися із SCF (Self-Consistent Field) процедури самоузгодження поля, оптимізації геометрії та наступного визначення стабільного мінімуму. Далі із використання отриманих кристалографічних параметрів обчислювалися частоти коливань атомів. Розрахунки проводилися з використанням теорії функціоналу густини і основ SBKJС параметризації. Обчислення термодинамічних параметрів проводили за допомогою пакету програм Firefly (PCGameSS) в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору валентних електронів B3LYP [15]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

Структуру пловбум телуриду розраховували наступним чином. Нами було досліджено чотири кластерні моделі: на 64, 56, 27 та 8 атомів. Початкові координати для кластерів вибиралися згідно відомих кристалографічних даних стехіометричного PbTe. Кожна з моделей відповідає структурі NaCl. При побудові кластерів основну увагу звертали на симетричність та електричний заряд кластерів для усунення спотворення структури за рахунок дії поверхневих сил. Даний підхід з успіхом був використаний при побудові кластерних моделей сполук II-VI [15], [16].

Перша з кластерних моделей (загальна формула Pb₃₂Te₃₂, рис. 3, А) є базовою для розрахунку просторової та електронної будови, а також термодинамічних величин. Дана модель складається із 64 атомів і містить 4 пари шестикоординованих

атомів, 12 – п'ятикоординованих, 12 – чотрикоординованих і 4 трикоординовані пари атомів.

Другий кластер має загальну формулу Pb₂₈Te₂₈ (рис. 3, В) складається із 56 атомів. Він містить 4 пари шестикоординованих атомів, 12 – п'ятикоординованих, 12 пар трикоординованих атомів.

Модель третього кластера побудована із 27 атомів і має хімічну формулу Pb₁₄Te₁₃ (рис. 3, С). До даної структури входять один шестикоординований атом, 6 пар п'ятикоординованих, 12 – чотрикоординованих і 8 пар трикоординованих атомів.

Четвертий кластер із формулою Pb₄Te₄ (рис. 3, D) складений із 8 трикоординованих атомів.

Такий підхід дає можливість скласти систему рівнянь для термодинамічних величин обраних кластерів. Розв'язавши її, отримуємо значення цих параметрів для шестикоординованих атомів, з яких саме і складається кубічна структура NaCl.

Методика розрахунку

У наближенні жорсткої молекули [18] ентальпія утворення Н кристалів визначається як:

$$H \approx H_{elec} + H_{vib}^0 + E_{vib}(T) + H_{rot}(T) + H_{trans}(T) + RT, \quad (1)$$

де H_{elec} – електронна складова ентальпії, H_{vib} – коливна складова ентальпії, H_{vib}^0 – ентальпія нульових коливань, H_{rot} – обертальна складова ентальпії, H_{trans} – поступальна складова ентальпії, R – універсальна газова стала, T – температура. Аналогічним чином розраховувалася енергія утворення ΔE .

Ентропія кристалу у загальному випадку визначається сумою складових:

$$\Delta S = S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} + S_{elec} - nR[\ln(nN_0) - 1], \quad (2)$$

де N_0 – стала Авогадро, n – число молів молекул, M – маса молекули.

Розраховували вклади енергії нульових коливань і окремих ентропійних членів молекул реагентів А (Pb) і В (Te), можна обчислити вільну енергію Гіббса кристалу при заданій температурі T .

$$\Delta G = H_A - H_B + \frac{1}{2} \sum_{i \in A} h\nu_i - \frac{1}{2} \sum_{j \in B} h\nu_j - T(S_{vibr}^A - S_{vibr}^B + S_{rot}^A - S_{rot}^B + S_{trans}^A - S_{trans}^B). \quad (3)$$

При обчисленні ΔE , ΔH , ΔS , ΔG , C_V та C_P використовували наступну методику врахування початкових умов, яка показана на прикладі енергії утворення ΔE . Спочатку розраховували енергію утворення ΔE_A кластера А (рис. 1,а) згідно [18]:

$$\Delta E_A = E - \sum E_{el} + \sum E_{at}, \quad (4)$$

де E – загальна енергія системи; E_{el} – електронна енергія атомів, що складають систему (у атомарному стані); E_{at} – енергія атомізації атомів. Загальна та електронна енергії системи бралися з результатів

розрахунку, а всі інші величини – із довідникових матеріалів [19]. Аналогічним чином були розраховані енергії утворення ΔE_B , ΔE_C та ΔE_D кластерів В, С та D (рис. 3 В, С, D).

На основі обчислених коливальних спектрів

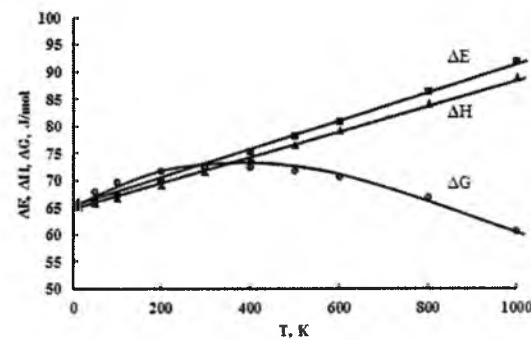


Рис. 4. Температурна залежність енергії ΔE , ентальпії утворення ΔH та енергії Гіббса ΔG кристалів PbTe кубічної фази.

проведено розрахунок термодинамічних характеристик кристалів PbTe при різних температурах (рис. 4-6).

У результаті квантово-хімічних розрахунків отримали систему рівнянь, яка має наступний вигляд:

$$\begin{cases} 4x_3 + 12x_4 + 12x_5 + 4x_6 = A; \\ 12x_3 + 12x_5 + 4x_6 = B; \\ 4x_3 + 6x_4 + 3x_5 + x_6 = C; \\ 4x_3 = D, \end{cases} \quad (5)$$

де x_3 , x_4 , x_5 , x_6 – значення відповідних величин для три-, чотири-, п'яти- та шестикоординованих атомів відповідно.

Розв'язавши дану систему відносно x_6 , отримуємо наступне співвідношення:

$$x_6 = -A + B + C - 2D, \quad (6)$$

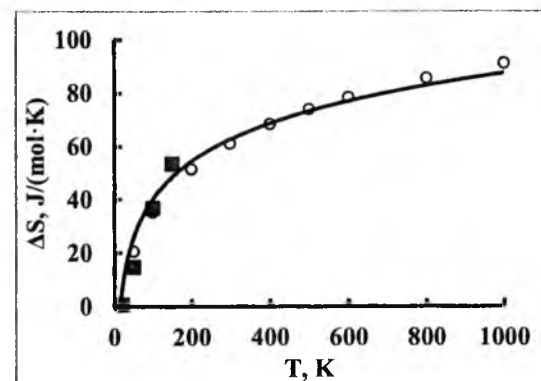


Рис. 5. Температурна залежність ентропії ΔS для кристалів PbTe кубічної фази: точки – розрахунок, крива – апроксимація, ■ – дані [20].

де A, B, C, D – значення термодинамічних величин для відповідних кластерів.

Теплоємність при сталому об'ємі C_V (аналогічно для C_P), згідно вказаних наближень, визначається наступною формулою:

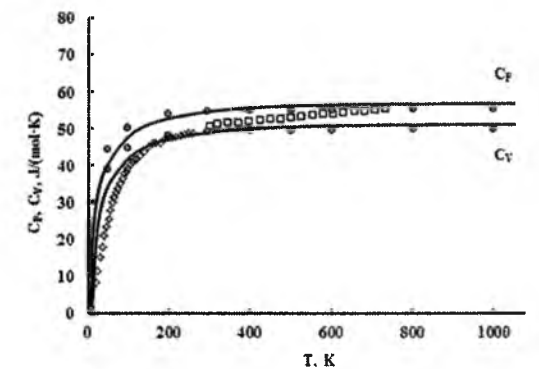


Рис. 6. Температурні залежності теплоємностей кристалів PbTe при сталому тиску C_P та сталому об'ємі C_V відповідно. Лінії – розрахунок, точки – експеримент: □ – [18], ◇ – [20].

$$C_V = C_{V(trans)} + C_{V(rot)} + C_{V(vib)}. \quad (7)$$

Вклади поступальних ступенів вільності обчислені без даних квантово-хімічних розрахунків, так як залежать від зовнішніх впливів (T , P) і маси молекули m .

Вклад коливальної складової у гармонічному наближенні, згідно до якого симетричне, відносно положення рівноваги зміщення ядер, приводить до симетричної зміни потенціальної енергії та визначається виразом:

$$C_{V(vibr)} = R \left(\frac{hc}{kT} \right)^2 \sum_i \frac{g_i v_i^2 e^{-\frac{hcv_i}{kT}}}{\left[1 - e^{-\frac{hcv_i}{kT}} \right]^2}. \quad (8)$$

де g_i – ступінь виродження i -го коливання.

Згідно [13] температурна залежність теплоємності кристалічних структур визначається наступною функцією:

$$C = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (9)$$

де a , b , c – сталі коефіцієнти, які залежать від типу кристалічної ґратки і хімічної сполуки.

Вимірювання ізобарної теплоємності в температурному інтервалі (13-300) К проводилися на установці типу КУ-300. А у діапазоні від 300 К до 600 К за допомогою диференційного охолоджуючого калориметра Parkin-Elmer. Принцип роботи якого ґрунтується на порівнянні теплових потоків зразка і еталону. Калориметричні вимірювання проводилися на кристалічних зразках масою до 12 мг і розмірами 2x2x4 мм.

Температура і енергія калібрування калориметра здійснювалися при розплаві чистих металів In, Sn, Bi, Al, Cu з відомими і точними значеннями температури і ентальпії плавлення.

Результати і обговорення

На рис. 4-6 представлено зміну енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , вільної енергії Гіббса ΔG та ентропії ΔS та теплоємностей при сталому об'ємі C_V та сталому тиску C_P для кристалів PbTe при

температурі від 20 К до 1000 К. Їх аналітичні вирази можна представити залежностями:

$$\Delta S(T) = 0,0271 \cdot \ln T - 54,11 \quad (10)$$

$$\Delta E(T) = 0,0271 \cdot T + 64,494 \quad (11)$$

$$\Delta G(T) = 0,0241 \cdot T + 64,54$$

$$\Delta H(T) = 0,0243 \cdot T + 64,494 \quad (12)$$

Розраховані аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей при сталому тиску та об'ємі відповідно, які були апроксимовані із квантово-хімічних розрахункових точок за допомогою математичного пакету Maple 14, описуються наступними рівняннями:

$$C_V = 50,7 + 6,6 \cdot 10^{-3} T - 0,044 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (13)$$

$$C_P = 45,1 + 6,6 \cdot 10^{-3} T - 0,044 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (14)$$

Отримані значення теплоємностей при сталому об'ємі C_V та сталому тиску C_P при різних температурах відображено на рис. 6. Також було здійснене порівняння результатів розрахунку із вимірними експериментальними значеннями.

Висновки

1. На основі кристалічної та електронної будови кубічного PbTe, а також його фізико-хімічних властивостей запропоновано кластерні моделі і граничні умови для розрахунку термодинамічних параметрів.
2. Визначено температурні залежності термодинамічних параметрів кристалів PbTe: енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , ентропії ΔS та енергії Гіббса ΔG , а також молярних теплоємностей при сталому об'ємі C_V та тиску C_P .

Робота виконана в рамках держбюджетної теми №01074006768 Міністерства освіти і науки України.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Волочанська Б.П. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Паращук Т.О. – асистент кафедри медичної інформатики, медичної та біологічної фізики ІФНМУ.

D.M. Freik¹, B.P. Volochanska¹, T.O. Parashchuk²

Thermodynamic Parameters of PbTe Crystals: DFT-Calculations

¹ Department of Physics and Chemistry of Solid State,
Physical Chemical Institute

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

² Ivano-Frankivsk National Medical University
2. Halytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: taras-parashchuk@i.ua

Based on the analysis of the crystal NaCl type and electronic structure of cubic phase CdS crystals the cluster models have been built for calculation of the geometric and thermodynamic parameters. According to density functional theory (DFT) and using the hybrid valence base set B3LYP the temperature dependence of the energy ΔE and the enthalpy ΔH of formation, Gibbs free energy ΔG , entropy ΔS , specific heat at constant volume C_V and pressure C_P of the crystals have been found. The analytical expressions of the temperature dependences of presented thermodynamic parameters which was approximated from the quantum-chemical calculations data and with using mathematical package Maple 14 have been received.

Keywords: DFT, cluster models, the thermodynamic parameters, lead telluride.

- [1] S. Ahmad, S. D. Mahanti, K. Hoang, M. G. Kanatzidis, Phys. Rev. B, 74, 155205 (2006).
- [2] X. Gao, M. S. Daw, Phys. Rev. B, 77, 033103 (2008).
- [3] K. Hummer, A. Grüneis, G. Kresse, Phys. Rev. B, 75, 195211 (2007).
- [4] О.І. Власенко, С.М. Левицький, Ц.А. Криськов, М.П. Киселюк, Фізика і хімія твердого тіла 7 (4), 660 (2006).
- [5] V. Munoz, A. Lasbley, S. Klotz, R. Triboulet, Journal of Crystal Growth 196, 71 (1999).
- [6] J.-X. Ma, Y. Jia, Y.-L. Song, E.-J. Liang, L.-K. Wu, F. Wang, X.-C. Wang, X. Hu, Surface Science 551, 91 (2004).
- [7] T. Mokari, M. Zhang, P. Yang, J. Am. Chem. Soc., 129 (32) 9864 (2007).
- [8] N. Boukhris, H. Merahdj, S. Amara Korba, S. Drablia, S. Ghemid, F. el Haj Hassan, Bull. Mater. Sci 37 (5), 1159 (2014).
- [9] R. Dalven, Solid State Physics 28, 179 (1973).
- [10] В. П. Счастливы, Д. М. Чижиков, Теллур и теллуриды (Наука, Москва, 1966).
- [11] Ю. И. Равич, Б. А. Ефимова, И. А. Смирнов, Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS (Наука, Москва, 1968).
- [12] Б. А. Волков, О. А. Панкратов Журнал Экспериментальной и теоретической физики 45 (4(10)), 1362 (1978).
- [13] Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI. (Наука, Москва, 1975).
- [14] В. М. Шперун, Д. М. Фреїк, Р. І. Запхляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [15] A. S. Pashinkin, M. S. Michailova, A. S. Malkova, V. A. Fedorov, Inorganic Materials, 45 (11), 1226 (2009).
- [16] L. D. William, Journal of Applied Physics, 22 (12), 1444–7 (1951).
- [17] Y.-L. Pei, Y. Liu, Journal of Alloys and Compounds 514, 40 (2012).
- [18] Д. М. Фреїк, В. В. Прокопів, М. О. Галушак, М. В. Пиц, Г. Д. Матеїк, Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках AIVBVI (Плай, Івано-Франківськ, 1999).
- [19] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P. R. C. Kent, Physical review B 80, 024304 (2009).

М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.М. Гунько

Ауксетичні властивості кристалів гексагональної сингонії

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, вул. Коцюбинського, 2,
50012 Чернівці, Україна, e-mail: fit2010@bigmir.net

Вперше побудовані вказівні поверхні ауксетичності монокристалів гексагональної сингонії Ве, Zn, MoS₂, MnAs, TiB₂ та BeCu (2,4 ат.% Cu), використовуючи експериментальні значення модулів пружності C_{ij}, які наведені в таблицях Ландольт-Бернштейна. Встановлені умови виникнення аксіальної і неаксіальної ауксетичності. Виявлений вплив легування і температури на ефекти аномальної деформації Ве. Встановлено механізми формування ауксетичних властивостей в гексагональних кристалах.

Стаття постуила до редакції 27.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Особливості пружної деформації описуються коефіцієнтом Пуассона, який за визначенням рівний відношенню поперечного відносного стиску до повздовжнього відносного видовження при одноосному розтягу кристала $\mu = -\frac{\Delta d / d}{\Delta l / l}$. В класичній теорії пружності коефіцієнти Пуассона конструкційних матеріалів можуть знаходитись в інтервалі значень $0 \leq \mu \leq 0,5$ [1]. Для абсолютно хрупких матеріалів $\mu = 0$, а для абсолютно пружних – $\mu = 0,5$. Традиційні експериментальні методи вимірювання абсолютних значень відносних поперечних і повздовжніх видовжень анізотропних кристалів у певних кристалографічних напрямках є надзвичайно громіздкими і не забезпечують отримання достовірних значень коефіцієнтів Пуассона. Тому до величин μ , наведених у багаточисленних довідниках, наприклад в [2], необхідно відноситись «обережно і, по крайній мірі, критично» [3].

З появою сучасних імпульсних ультразвукових методів дослідження виникла можливість безпосереднього визначення компонент тензора Пуассона μ_{ij} анізотропних кристалів за величинами швидкостей поширення повздовжніх і поперечних УЗ хвиль. Це дозволило виявити новий клас матеріалів з аномальними деформаційними властивостями – від'ємним значенням коефіцієнтів Пуассона $\mu < 0$, які названі ауксетиками [4]. Дані матеріали при одноосному розтягу/стиску будуть збільшуватись/ зменшуватись у поперечних розмірах. Такі аномальні деформаційні властивості пов'язані зі

змінною внутрішньої структури кристалів, що приводить до зростання анізотропії пружних властивостей, появи нестійкості кристалічних ґраток, наближення фазових переходів зі зміною типу хімічного зв'язку, наявності обертових ступенів вільності елементів структур тощо.

Більшість експериментальних досліджень ефектів аномального деформування проведена для кристалів кубічної сингонії [5-7], при чому коефіцієнти Пуассона $\mu(\phi, \theta, \psi)$ визначались при фіксованих значеннях одного або двох кутів Ейлера ϕ, θ, ψ , тобто тільки у певних кристалографічних напрямках. Тому виявити закономірності формування ауксетичних властивостей кристалів було достатньо складно. У даній роботі, використовуючи експериментальні значення модулів пружності C_{ij} та пружних податливостей S_{ij}, наведених у відомих таблицях Ландольт-Бернштейна [8], із застосуванням теорії пружності та сучасних комп'ютерних технологій обробки експериментальних результатів побудовані характеристичні поверхні швидкостей поширення поперечних і повздовжніх УЗ хвиль ν_i , модулів Юнга E_j монокристалів гексагональної сингонії Ве, Zn, MnAs, MoS₂, BeCu, TiB₂. Вперше побудовані вказівні поверхні ауксетичності вказаних монокристалів та залежності коефіцієнта Пуассона μ'_{ij} від кутів Ейлера ϕ, θ, ψ , встановлена температурна залежність ауксетичних властивостей Ве. Виявлені основні умови та закономірності формування аксіальної і неаксіальної ауксетичності досліджуваних кристалів.

I. Теоретичні основи

Для кристалів гексагональної сингонії тензор модулів пружності C_{ij} має вигляд:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \quad (1)$$

Критерієм механічної стабільності кристалічної

$$\begin{aligned} K_{S_1} &= C_{11} - C_{12} > 0; & K_{S_2} &= C_{44} > 0; \\ K_{S_3} &= C_{11}C_{13} - C_{13}^2 > 0; & K_{S_4} &= [C_{33}(C_{11} - C_{12}) - 2C_{13}^2] > 0. \end{aligned} \quad (2)$$

У базисній площині (001), перпендикулярній до вісі шостого порядку, пружні властивості ізотропні і описуються тільки двома пружними податливостями S₁₁ і S₁₂, які визначають модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона; модуль Юнга у напрямку [001] визначається величиною S₃₃, а відповідний коефіцієнт Пуассона – S₁₃ і S₃₃; податливість S₄₄ характеризує напруги, які виникають при зсуві у базисній площині [10].

Для анізотропних кристалів коефіцієнт Пуассона у загальному випадку записується у вигляді

$$\mu_{ijj} = \frac{S_{ijj}}{S_{jjj}} \quad (3)$$

де, $i, j = 1, 2, 3$. Для визначення залежності коефіцієнта Пуассона від напрямків необхідно

$$\begin{aligned} \mu'_{ij} &= -[(\alpha_{11}^2 \alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2 \alpha_{22}^2)S_{11} + \alpha_{13}^2 \alpha_{23}^2 S_{33} + (\alpha_{11}^2 \alpha_{22}^2 + \\ &+ \alpha_{12}^2 \alpha_{21}^2)S_{12} + (\alpha_{11}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{13}^2 \alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{22}^2 \alpha_{13}^2)S_{13} + \\ &+ (\alpha_{12} \alpha_{13} \alpha_{22} \alpha_{23} + \alpha_{11} \alpha_{13} \alpha_{21} \alpha_{23})S_{44} + (\alpha_{11} \alpha_{12} \alpha_{21} \alpha_{22})S_{66}] / \\ &/ [(\alpha_{21}^4 + \alpha_{22}^4)S_{11} + \alpha_{23}^4 S_{33} + 2\alpha_{21}^2 \alpha_{22}^2 S_{12} + (2\alpha_{21}^2 \alpha_{23}^2 + \\ &+ 2\alpha_{22}^2 \alpha_{23}^2)S_{13} + (\alpha_{22}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{21}^2 \alpha_{23}^2)S_{44} + \alpha_{21}^2 \alpha_{22}^2 S_{66}] \end{aligned} \quad (5)$$

де $S_{66} = 2(S_{11} - S_{12})$. Співвідношення (5) дозволяє визначити числові значення коефіцієнта Пуассона у довільному напрямку в кристалі. Однак побудувати чотирьохвимірну характеристичну поверхню коефіцієнтів Пуассона в трьохвимірній системі координат неможливо.

ґратки є додатність детермінантів усіх матриць послідовних рангів квадратичної форми (1), тобто додатність усіх головних мінорів [9], що для кристалів гексагональної сингонії приводить до наступних співвідношень між компонентами C_{ij}:

записати загальний вираз ортогонального перетворення компонент тензора четвертого рангу S_{ijkl} при переході від системи координат XYZ до системи X'Y'Z', яка повернута відносно первинної на деякий кут [11]

$$S_{ijkl} = \alpha_{im} \alpha_{jn} \alpha_{ko} \alpha_{lp} S'_{mnop} \quad (4)$$

де $\alpha_{im}, \alpha_{jn}, \alpha_{ko}, \alpha_{lp}$ – напрямні косинуси. При підстановці (4) в (3) отримаємо вираз для визначення залежності коефіцієнта Пуассона від напрямків, який з врахуванням елементів симетрії гексагональної сингонії в позначеннях Фойгта рівний

II. Результати і обговорення

а) формування вказівних поверхонь ауксетичності

Із умов додатності енергії деформації ізотропних

тіл слідує, що коефіцієнт Пуассона може приймати значення у межах $-1 \leq \mu \leq 1/2$ [1]. Однак для більшості реальних кристалів від'ємні значення μ неможливі, а екстремальні значення $(-1; 1/2)$ взагалі є недосяжними. У той же час в останні десятиліття виявлено новий клас матеріалів з аномальними деформаційними властивостями, для яких $\mu < 0$. Серед множини кристалів гексагональної сингонії ауксетиків виявлено надзвичайно мало [12]. Характерно, що у переважній більшості проведених досліджень від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона визначені тільки в окремих кристалографічних напрямках.

Аналіз співвідношення (5) показує, що в кристалах гексагональної сингонії існує достатньо велика кількість напрямків $\langle hkl \rangle$ з від'ємними значеннями коефіцієнтів Пуассона $\mu < 0$. Монокристали, для яких від'ємні значення μ спостерігаються у напрямку головних осей типу (100), називаються аксіальними ауксетиками.

Умовою виникнення аксіальної ауксетичності є

$$S_{12} > 0 \text{ або } S_{13} > 0 \quad (6)$$

Для неаксіальних ауксетиків $\mu < 0$ спостерігаються в інших кристалографічних напрямках. Із (5) слідує, що умовою виникнення неаксіальної ауксетичності є

$$S_{11} + S_{33} + 2S_{13} - S_{44} > 0 \quad (7)$$

Сферична проекція масиву від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона формує деякі поверхні, які названі нами вказівними поверхнями ауксетичності кристалів. За співвідношенням (5), використовуючи експериментальні значення модулів пружності C_{ij} , наведених у роботі [8], побудовані вказівні поверхні ауксетичності монокристалів Be, TiB₂, MnAs, які наведені на рис. 1,а. Характерно, що від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона зосереджені навколо восьми кристалографічних напрямків $\langle 101 \rangle$ – неаксіальна ауксетичність.

Формування вказівних поверхонь ауксетичності

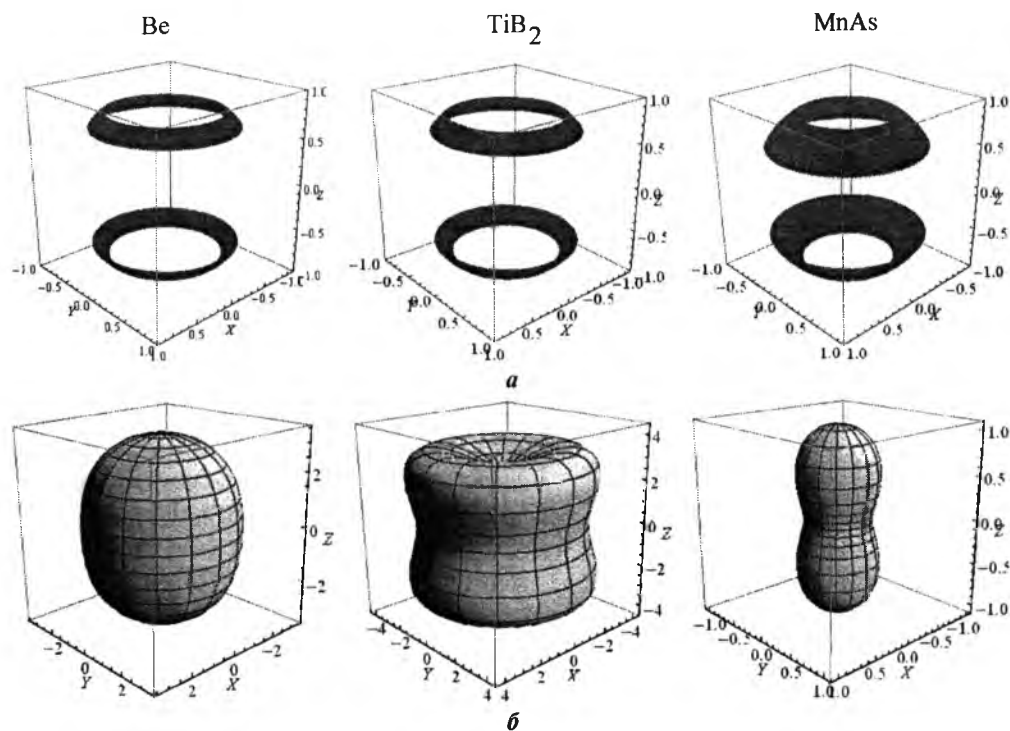


Рис. 1. Вказівні поверхні ауксетичності (а) та характеристичні поверхні модуля Юнга (б)

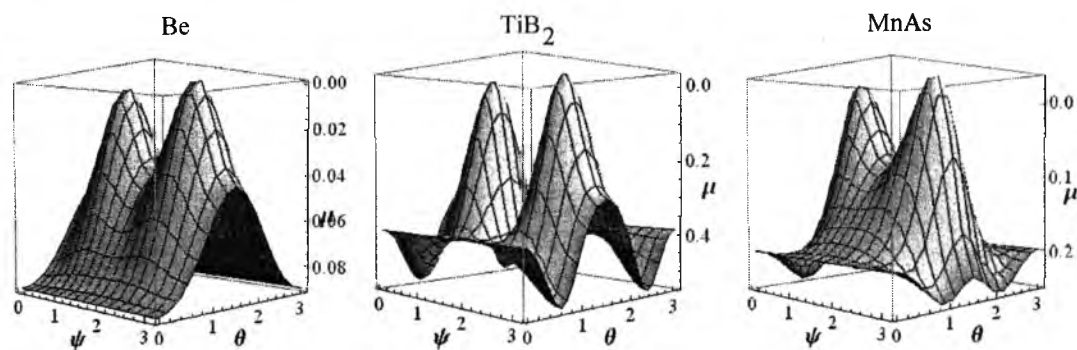


Рис. 2. Кутовий розподіл $\mu(\theta, \psi)$ монокристалів Be, TiB₂, MnAs

можна в'яснити, розглянувши кутову залежність коефіцієнтів Пуассона $\mu(\varphi, \theta, \psi)$, яка наведена на рис. 2. Величини α_{ij} в (5) записуються у вигляді:

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \cos \theta \sin \psi; \\ \alpha_{12} &= \sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \cos \theta \sin \psi; \\ \alpha_{13} &= -\sin \theta \sin \psi; \\ \alpha_{21} &= -\cos \varphi \sin \psi - \sin \varphi \cos \theta \cos \psi; \\ \alpha_{22} &= -\sin \varphi \sin \psi + \cos \varphi \cos \theta \cos \psi; \\ \alpha_{23} &= -\sin \theta \cos \psi; \end{aligned} \quad (8)$$

де величини $\alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{13}$ визначають напрямок повздовжнього розтягу/стиску, а $\alpha_{21}, \alpha_{22}, \alpha_{23}$ – напрямок поперечного розширення/стиску. Кут φ змінюється в межах від 0 до 2π і визначає повертання кристала навколо вісі шостого порядку OZ. Оскільки пружні властивості гексагональних кристалів ізотропні в площині (001), то $\mu(\varphi, \theta, \psi)$ не залежить від значень кута φ . Рис. 2 дозволяє визначити як мінімальні, так і максимальні значення коефіцієнтів Пуассона. Кутовий розподіл від'ємних значень $\mu(\varphi, \theta, \psi)$ у просторі приводить до утворення двох сферичних сегментних поясів (рис. 1,а). Площа сегментного пояса $S = 2\pi r h$ (r – радіус сфери, h – висота сегментного пояса). Отже, ауксетичність кристалів у даному випадку визначається площею

двох сферичних сегментних поясів – $2S$. Зауважимо, що зобразити одноразово абсолютні значення μ_{ij} і напрямки ауксетичності на одному рисунку неможливо.

На рис. 3 наведені вказівні поверхні ауксетичності монокристалів гексагональної сингонії Zn і MoS₂. У даному випадку від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона зосереджені у кристалографічних напрямках [100] і [010] (за винятком [001]) – аксіальна ауксетичність. Формування вказівних поверхонь ауксетичності – аналогічне. Відзначимо, що умови виникнення аксіальної і неаксіальної ауксетичності (6), (7) не залежать від типів кристалічної ґратки гексагональних кристалів і характеру хімічних зв'язків.

Як відомо, ауксетичність кристалів пов'язують з анізотропією його пружних властивостей. Для аналізу анізотропії нами побудовані характеристичні поверхні швидкостей поширення УЗ хвиль v_i та модулів Юнга E_i . Перетин характеристичних поверхонь кристалографічними площинами дає можливість визначити числові значення v_i і E_i у певних напрямках. Для ілюстрації анізотропії пружних властивостей на рис. 1б і рис. 3б наведені характеристичні поверхні модулів Юнга досліджуваних кристалів. В таблиці 1 наведені основні параметри, які характеризують анізотропію

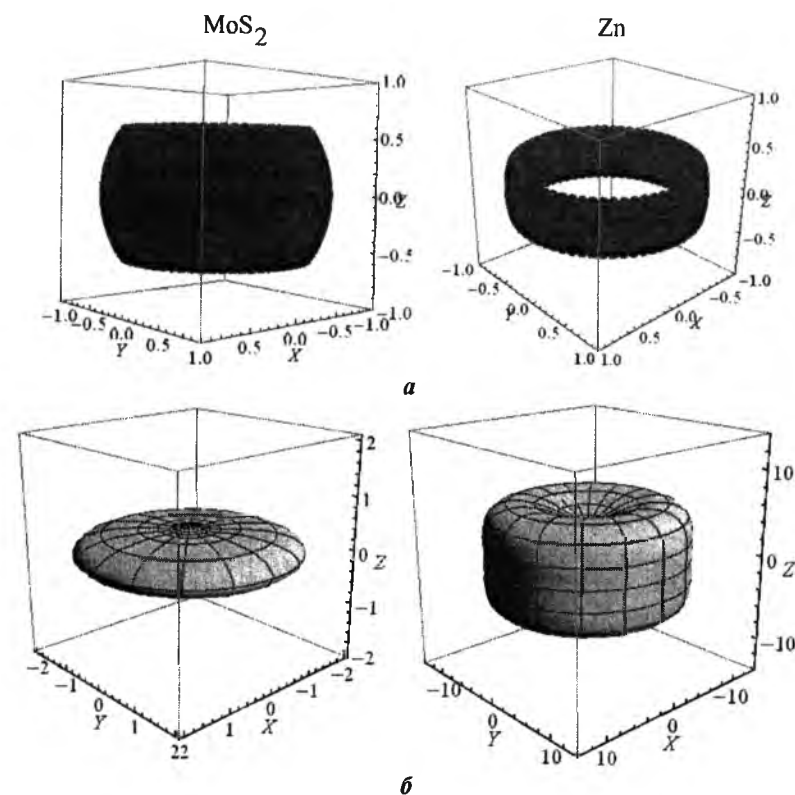


Рис. 3. Вказівні поверхні ауксетичності (а) та характеристичні поверхні модуля Юнга E_i (б) монокристалів MoS₂ і Zn

Таблиця 1

Параметри анізотропії ауксетичних монокристалів $T = 293 \text{ K}$

Монокристал	A_1	A_2	A_3	A_4	ν_l^c / ν_l^a	ν_t^c / ν_t^a	E_c / E_a
MoS ₂	0,214	0,127	0,173	0,397	0,463	0,357	0,216
Zn	0,379	0,604	0,691	0,849	0,616	0,777	0,295
Be	1,151	1,224	1,168	1,004	1,073	1,106	1,158
TiB ₂	0,638	1,786	1,351	1,055	0,799	1,336	0,653
MgAs	2,732	2,156	2,300	1,080	1,653	1,468	2,794
BeCu(2,4%Cu)	1,000	4,333	1,802	1,346	1,000	2,082	2,218

пружних властивостей монокристалів гексагональної сингонії:

$$A_1 = \frac{C_{33}}{C_{11}}; \quad A_2 = \frac{C_{44}}{C_{66}}; \quad A_3 = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{13}};$$

$$A_4 = \frac{2(S_{11} + S_{13})}{S_{44}}; \quad (9)$$

а також відношення модулів Юнга E_c / E_a та швидкостей поширення поздовжніх ν_l^c / ν_l^a і поперечних ν_t^c / ν_t^a хвиль (індекси c і a визначають напрямки [001] і [100] відповідно).

Аналіз числових значень, наведених в таблиці 1 показує, що у наведеному ряді кристалів MoS₂, Zn, Be, TiB₂, MnAs параметри анізотропії A_2 , A_3 , A_4 та ν_l^c / ν_l^a поступово зростають. Для інших параметрів ($A_1, E_c / E_a, \nu_l^c / \nu_l^a$) вказана закономірність буде збережена при перестановці місцями кристалів Be і TiB₂. Дана похибка виникла, напевно, внаслідок неточного виміру абсолютних значень модулів пружності C_{ij} та недосконалості кристалічних ґраток монокристалів.

Зауважимо, що досліджувані кристали відносяться до різного типу ауксетиків: аксіальні – MoS₂ і Zn та неаксіальні – Be, TiB₂, MnAs. Тому вивчення впливу анізотропії пружних властивостей на ауксетичність доцільно проводити окремо для різних типів ауксетиків. Для монокристалів MoS₂ і Zn спостерігається зменшення площі вказівних поверхонь ауксетичності при рості параметрів пружної анізотропії (рис. 3,а), для Be, TiB₂, MnAs – збільшення (рис. 1а). Відзначимо, що ауксетичність монокристалів MnAs нами виявлена вперше. Обмежена кількість ауксетиків серед кристалів гексагональної сингонії не дозволяє провести більш детальний аналіз.

б) вплив легування на ауксетичні властивості Be

Be – відомий конструкційний матеріал, який при кімнатній температурі характеризується підвищеною хрупкістю. Про це свідчить незначна відмінність від

одиниці усіх його параметрів анізотропії, наведених в таблиці 1. Легування берилію Al, Mg, Cu приводить, як правило, до стабілізації ГЦУ – ґратки і покращення його структурних характеристик.

В твердих розчинах Cu в α -Be (BeCu, до 2,4 ат. % Cu) нами виявлені аномальні деформаційні ефекти, які приводять до суттєвих змін ауксетичних властивостей. У результаті легування швидкість поширення поздовжніх УЗ хвиль у напрямках [100] і [001] стають рівними між собою $\nu_l^c = \nu_l^a$ і відповідно $C_{11} = C_{33}$, а параметр анізотропії $A_1 = 1, 0$ (див. табл. 1). Швидкість поширення поперечних хвиль у напрямку [001] більша, ніж у напрямку [100] і $\nu_t^c / \nu_t^a = 2,082$. Це приводить до зміни характеристичної поверхні модулів Юнга і $E_c / E_a = 2,218$, що майже в два рази більше, ніж для чистого Be.

Особливу увагу слід звернути на зміну параметрів анізотропії A_2 , A_3 і A_4 , які характеризують деформації зсуву. Так, наприклад, параметр A_2 для легованого BeCu зріс в 3,7 разів. Аналогічний ефект був виявлений в сплавах магнійтермічного берилія (МТК Be, 99,95 ат. % Be), в яких в інтервалі температур 200 ÷ 600 К мають місце ряд незвичайних структурних перетворень, що приводять до перебудови дефектної підсистеми і розм'якшення ефективного модуля зсуву [14]. Збільшення параметрів анізотропії в твердому розчині BeCu приводить до зменшення структурної стабільності і зростання площі вказівних поверхонь ауксетичності.

На рис. 4 наведена вказівна поверхня ауксетичності BeCu. Напрямки від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона залишаються без змін, однак площа вказівних поверхонь S суттєво зростає (~ в 4 рази). Зауважимо, що введення незначної кількості домішок в Be приводить до зміни періодів кристалічної ґратки a і c і до помітної зміни коефіцієнтів теплового розширення $\alpha_{ij}(T)$ [16].

в) температурна залежність ауксетичних властивостей монокристала Be

В квазігармонійному наближенні температурна

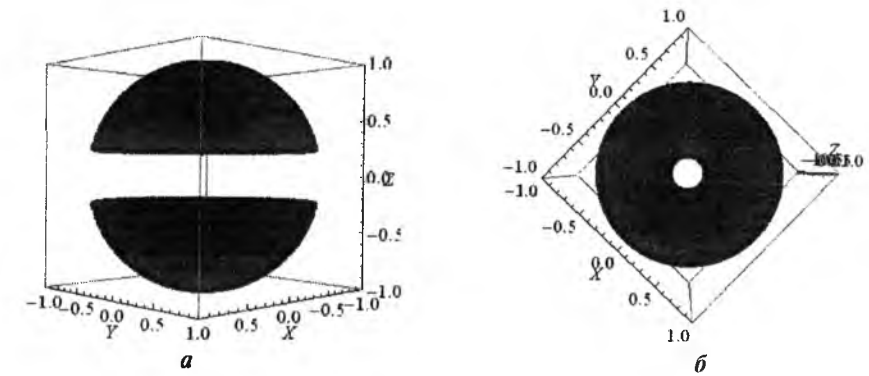


Рис. 4. Вказівна поверхня ауксетичності монокристала BeCu (а), вид зверху (б)

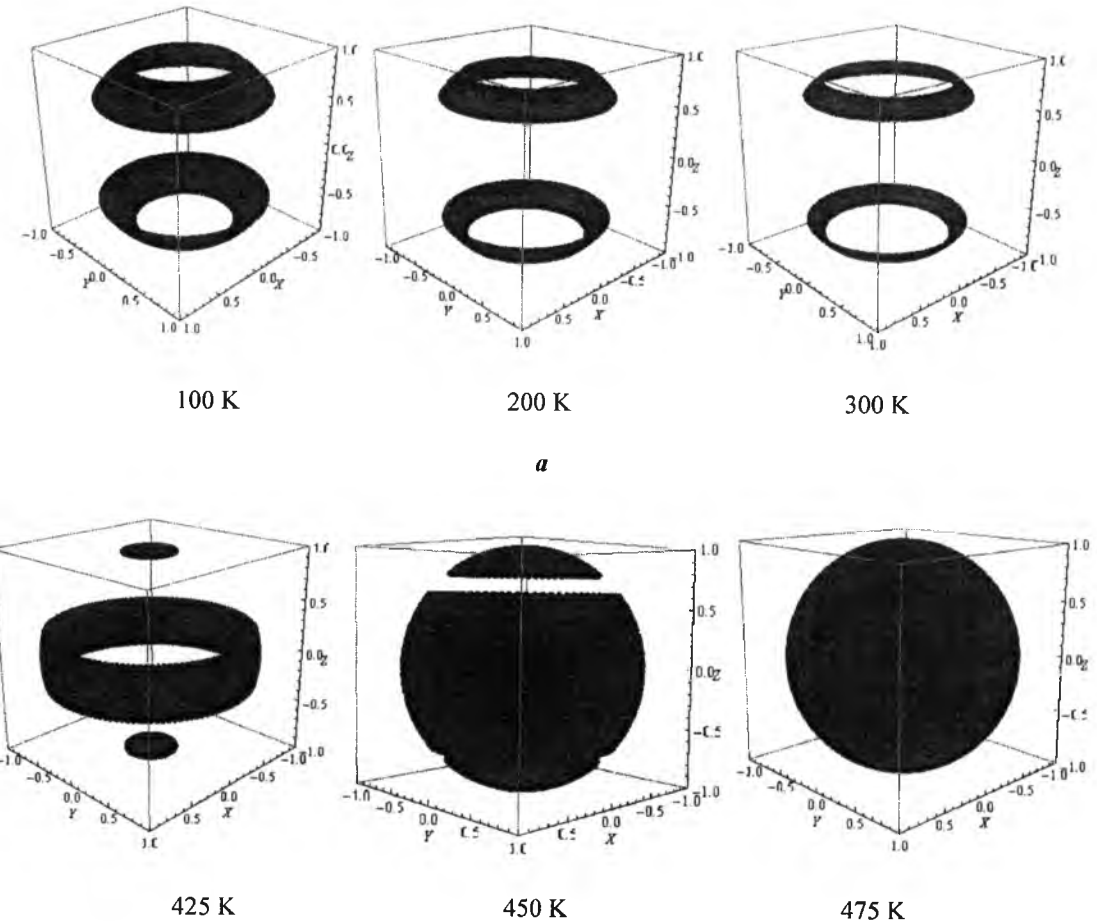


Рис. 5. Температурна залежність площі вказівних поверхонь ауксетичності Be: а – неаксіальна ауксетичність, б – аксіальна

залежність адиабатичних модулів пружності записується у вигляді [15]:

$$C_{ij}(T) = C_{ij}^0 (1 - \beta_{ij} T) \quad (9)$$

де C_{ij}^0 – модулі пружності в гармонійному наближенні при $T = 0 \text{ K}$, а температурний

коефіцієнт $\beta_{ij} = -\frac{1}{C_{ij}} \left(\frac{dC_{ij}}{dT} \right)_P$ залежить від типу кристалічної ґратки і вибраної моделі кристала.

Залежність модулів пружності від температури

$\left(\frac{dC_{ij}}{dT} \right)_P$ є чисто ангармонійним ефектом, який

пов'язаний з процесами фонон-фононної взаємодії і деформацією кристалічної ґратки внаслідок теплового розширення. Анізотропія теплового розширення гексагональних кристалів може привести до появи аномальних деформацій кристалічної ґратки і, відповідно, від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона – ауксетичності кристалів.

На рис. 5 наведена температурна залежність вказівних поверхонь ауксетичності монокристала

Ве (просторова група симетрії $D_{6h}^4 - C6/mmc$). Із ростом температури в інтервалі $T = 100 \div 300$ К площа сферичних поясів зменшується. При $T = 425$ К відбувається поступовий перехід від неаксіальної до аксіальної ауксетичності. Тепер від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона $\mu < 0$ зосереджуються у кристалографічних напрямках типу $\langle 100 \rangle$ і $[001]$. Із подальшим ростом температури площа вказівної поверхні зростає і при $T = 475$ К кристали Ве стають майже абсолютними ауксетиками, тобто у всіх напрямках $\mu < 0$.

Виявлені нами вперше ефекти аномальної деформації, а саме переходи неаксіальний \rightarrow аксіальний \rightarrow абсолютний ауксетик при зміні температури, потребують більш детального аналізу структурних особливостей та динаміки кристалічної ґратки Ве.

Відношення періодів кристалічної ґратки Ве $c/a = 1,567$. Отже, ґратка Ве стиснута у порівнянні з ідеальним щільним пакуванням атомів в ГЦУ кристалах, для яких $c/a = 1,633$ (наприклад, для Mg $c/a = 1,623$). Це приводить до виникнення аномалії теплового розширення: $\alpha_{33} < \alpha_{11}$ (α_{33} – коефіцієнт термічного розширення у напрямку вісі шостого порядку, α_{11} – перпендикулярно до неї) і при $T = 300$ К анізотропія теплового розширення $\left(\frac{\alpha_{33}}{\alpha_{11}}\right) = 0,74$ [16, 17]. Відповідно, характеристична поверхня модулів Юнга є еліпсоїдом обертання і $E_{[001]}/E_{[100]} = 1,158$, а $C_{33}/C_{11} = 1,151$ (див. табл. 1).

Симетричність тензора термічного розширення α_{ij} дозволяє звести його до головних осей і для кристалів гексагональної сингонії отримаємо [9]:

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \frac{C_V}{V} \left[\frac{(C_{33}\gamma_{11} - C_{13}\gamma_{33})}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} \right] \quad (10)$$

$$\alpha_{33} = \frac{C_V}{V} \left[\frac{(C_{11} + C_{12})\gamma_{33} - 2C_{13}\gamma_{11}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} \right]$$

де C_V – молярна теплоємність при сталому об'ємі, V – молярний об'єм, γ_{11} , γ_{33} – середньозважені параметри Грюнайзена в базисній площині (001) і перпендикулярно до неї відповідно.

Із умови стійкості ґратки гексагональних кристалів (2) слідує, що знаменник в (10) $[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2] > 0$. Отже, коефіцієнти

теплового розширення у базисній площині α_{11} і α_{22} можуть приймати від'ємні значення, якщо $\gamma_{11} = \gamma_{22} < 0$, або $(C_{33}\gamma_{11} - C_{13}\gamma_{33}) < 0$. Коефіцієнти α_{33} будуть від'ємними при умовах $\gamma_{33} < 0$, або $[(C_{11} + C_{12})\gamma_{33} - 2C_{13}\gamma_{11}] < 0$. В інтервалі температур $80 \div 1250$ К експериментальні величини α_{ij} додатні [16].

Параметри Грюнайзена γ_{ij} можна записати у вигляді:

$$\gamma_{11} = \gamma_{22} = \frac{V}{C_V} [(C_{11} + C_{12})\alpha_{11} + C_{13}\alpha_{33}]; \quad (11)$$

$$\gamma_{33} = \frac{V}{C_V} [2C_{13}\alpha_{11} + C_{33}\alpha_{33}]; \quad \gamma_{12} = \gamma_{13} = \gamma_{23} = 0.$$

Модові параметри Грюнайзена рівні

$$\gamma_{11} = -\frac{\partial \ln \omega_1}{\partial \ln a} \quad \gamma_{33} = -\frac{\partial \ln \omega_3}{\partial \ln c} \quad (12)$$

де $\omega_{i,j}$ – частоти коливань, i, j – тих мод відповідно, a, c – періоди кристалічних ґраток.

При кімнатних температурах $\gamma_{11} = 1,24$, $\gamma_{33} = 1,028$ і анізотропія параметрів Грюнайзена $\gamma_{33}/\gamma_{11} = 0,83$. Отже, частоти коливань атомів $\omega_1 > \omega_3$. Для розрахунків температурної залежності $\gamma_{ij}(T)$ беремо за співвідношенням (11) використані експериментальні значення $\alpha_{ij}(T)$, які наведені в роботі [16] та експериментальні значення $C_{ij}(T)$ в інтервалі температур $0 \div 293$ К [18] і в інтервалі $298 \div 573$ К [19]. Температурна залежність компонент $C_{ij}(T)$ наведена на рис. 6,а. Температурні коефіцієнти модулів пружності $\frac{d \ln C_{ij}}{d \ln T}$ для Ве приведені в [13].

Лінійна залежність $C_{ij}(T)$ свідчить про незначний вплив ангармонізму теплових коливань атомів у даному інтервалі температур. На рис. 6,б наведена температурна залежність $\gamma_{ij}(T)$, розрахована за співвідношеннями (11). Величини γ_{11} і γ_{33} додатні і нелінійно зростають зі збільшенням температури. Характерно, що в області $T \approx 300$ К різко змінюється нахил кривих $\gamma_{ij}(T)$. Це обумовлено особливостями температурної залежності коефіцієнтів термічного розширення $\alpha_{ij}(T)$ беремо, а саме при $T > 300$ К

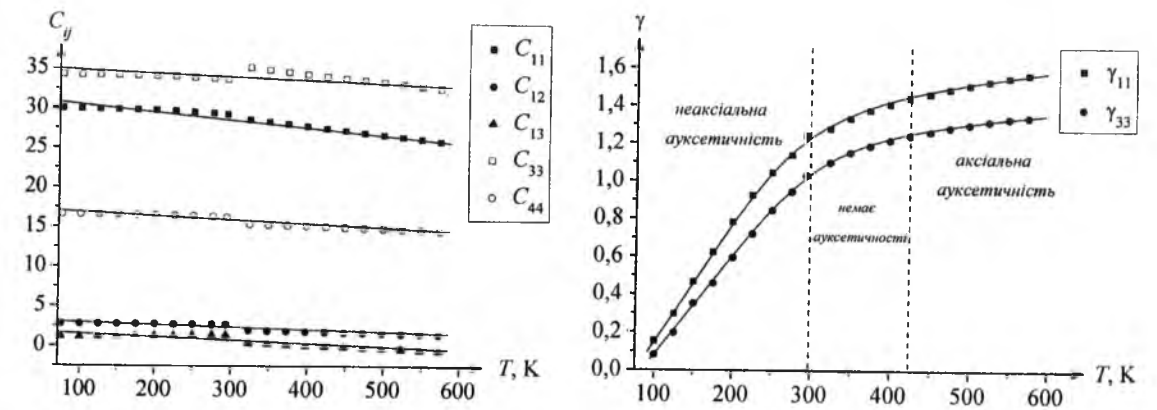


Рис. 6. Температурна залежність $C_{ij}(T)$ – (а) і $\gamma_{ij}(T)$ – (б)

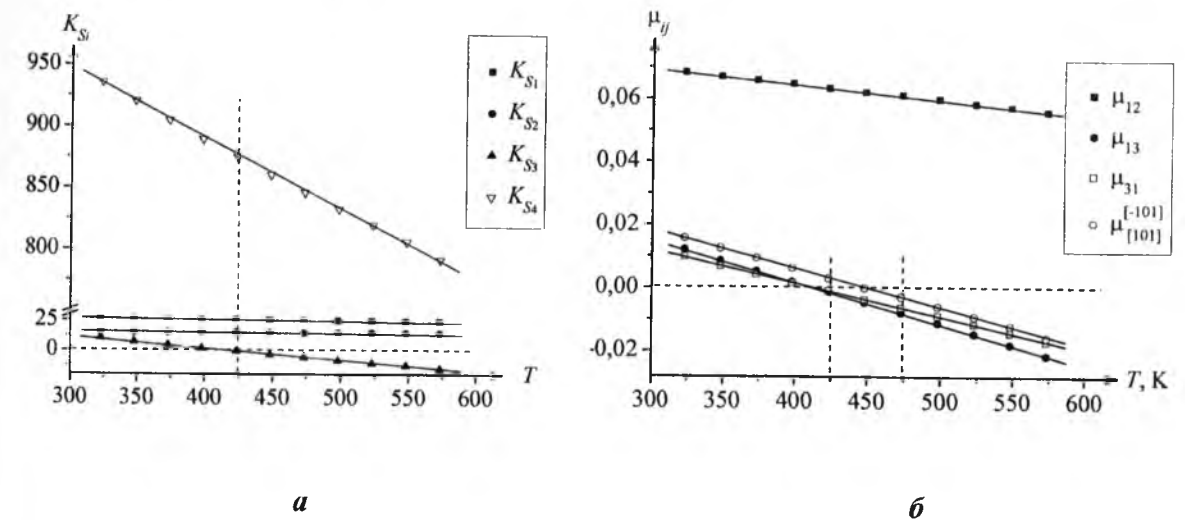


Рис. 7. Температурні залежності коефіцієнтів стабільності кристалічної ґратки (а) та коефіцієнтів Пуассона (б)

спостерігається нелінійна залежність $\alpha_{11}(T)$ і $\alpha_{33}(T)$ [16]. Сумісний внесок акустичних $C_{ij}(T)$ і теплових $\alpha_{ij}(T)$ коливань атомів у кристалічній ґратці приводить до нелінійної залежності $\gamma_{ij}(T)$. Як слідує із рис. 6б, переважаючими є теплові коливання атомів. Нагадаємо, що параметр Грюнайзена є мірою зсуву частот фононного спектру кристала внаслідок зміни об'єму V і часто використовується як міра ангармонійності.

Анізотропія ангармонійності коливань атомів в гексагональній ґратці Ве приводить до зниження стійкості кристалічної ґратки та створення передумов аномальної деформації: виникнення ауксетичних властивостей або зміни типу ауксетичності.

Проаналізуємо цю тезу більш детально. В інтервалі температур $0 \div 300$ К коефіцієнти стабільності в (2) додатні, K_{S1} , K_{S2} , K_{S3} практично не залежать від зміни температури, а K_{S4} помітно зменшується (на 4,11%), що свідчить про деяке зменшення стійкості кристалічної ґратки. У

даній області температур Ве залишається неаксіальним ауксетиком, однак площа вказівної поверхні ауксетичності зменшується (рис. 5,а).

В інтервалі температур $298 \div 573$ К коефіцієнти K_{S1} і K_{S2} залишаються незмінними, а коефіцієнти K_{S3} і K_{S4} зменшуються, при чому при $T = 425$ К $K_{S3} = 0$ і при подальшому підвищенні температури є від'ємним $K_{S3} < 0$ (рис. 7,а). Саме в області даної температури $T = 425$ К спостерігається поява аксіальної ауксетичності (в інтервалі $T = 300 \div 425$ К монокристал Ве не має ауксетичних властивостей (рис. 5,б)).

З подальшим ростом температури площа вказівних поверхонь ауксетичності зростає і при $T = 475$ К Ве стає майже абсолютним ауксетиком. Характерно, що в даній області температур $T > 473$ К спостерігається перехід Ве із хрупкого в пластичний стан [17].

Зауважимо, що для деяких кристалів, наприклад

LiF з підвищенням ангармонійності коливань атомів при $T = 220$ К спостерігається перехід із неауксетичного в ауксетичний стан.

Безпосереднім підтвердженням виявлених ефектів аномальної деформації Be є розрахована нами температурна залежність коефіцієнтів Пуассона $\mu_{ij}(T)$. В інтервалі температур $100 - 300$ К тільки

один коефіцієнт Пуассона від'ємний – $\mu_{[101]}^{[101]} < 0$,

причому з ростом температури він змінюється від $-0,04$ до нуля (неаксіальна ауксетичність). В межах $300 \div 425$ К (рис. 7,б) всі коефіцієнти додатні – відсутність ауксетичних властивостей. В інтервалі $425 \div 573$ К від'ємних значень набувають коефіцієнти μ_{13} , μ_{31} і $\mu_{[101]}^{[101]}$, а $\mu_{12} > 0$ (рис. 7,б).

При $T = 573$ К $\mu_{13} = -0,021$, $\mu_{31} = -0,017$,

$\mu_{[101]}^{[101]} = -0,016$ – майже абсолютна ауксетичність.

Висновки

Вперше побудовані вказівні поверхні ауксетичності монокристалів гексагональної сингонії

Be, Zn, MnAs, MoS₂, BeCu, TiB₂.

Встановлені умови виникнення аксіальної і неаксіальної ауксетичності та закономірності формування вказівних поверхонь ауксетичності

Вивчено вплив параметрів анізотропії на ауксетичність кристалів.

Встановлено, що легування Be приводить до суттєвого збільшення параметрів анізотропії, які характеризують деформації зсуву, та ауксетичності кристалів.

Виявлені ефекти аномальної деформації Be, а саме переходи неаксіальний → аксіальний → майже абсолютний ауксетик при зміні температури.

Встановлено основні механізми формування ауксетичних властивостей в гексагональних кристалах.

Раранський М.Д. - доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри фізики твердого тіла;
Балазюк В.Н. - кандидат фізико-математичних наук, доцент, провідний науковий співробітник;
Гунько М.М. – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

M.D. Raransky, V.N. Balazyuk, M.M. Gunko

Auxeticity Properties of Hexagonal Syngony Crystals

Yu. Fedkovich Chernivtsi National University, 2, Kotsybinsky Str., 50012 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: ftu2010@bigmir.net

Pointing auxeticity surfaces of Be, Zn, MoS₂, MnAs, TiB₂ and BeCu (2,4 atm. % Cu) single crystals of hexagonal system were plotted for the first time using the experimental values of the elastic modulus C_{ij} , which given in the tables Landolt-Bernstein. The criteria of appearance of axial and noaxial auxeticity were established. The influence of alloying and temperature on effects of Be abnormal deformation was detected. The mechanisms of auxeticity properties formation in hexagonal crystals were established.

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теория упругости (Наука, Москва, 1965).
- [2] Физические величины. Справочник, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, Москва, 1991).
- [3] В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева, Известия Томского политехнического университета, 306(5), 8 (2003).
- [4] [4]. Д.А. Конёк, К.В. Войцеховский, Ю.М. Пласкачевский, Е.В. Шилько, Механика композиционных материалов и конструкций, 10(1), 35 (2004).
- [5] Р.В. Гольдштейн, В.А. Городцов, Д.С. Лисовенко, Письма о материалах, 1, 127 (2011).
- [6] Д.С. Лисовенко, В.А. Городцов, Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 4(2), 488 (2011).
- [7] М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.М. Гунько, В.Б. Гевик, 4-та Міжнародна науково-практична конференція Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано-та мікроелектроніки (Місто, Чернівці, 2014), ст. 170.
- [8] Landolt-Börnstein, Group III Condensed Mater (Springer, Berlin 1992).
- [9] М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решёток. Пер. с англ. под ред. И.М. Лифшица, (ИЛ, Москва, 1958).
- [10] Н.А. Абдулаев, ФТТ 48(4), 623 (2006).
- [11] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская, Основы кристаллофизики (Наука, Москва, 1979).
- [12] Р.В. Гольдштейн, В.А. Городцов, Д.С. Лисовенко, Механика твёрдого тела, 4, 43 (2010).
- [13] Н.М. Ledbetter, Physical and chemical Reference Data, 6(4), 1181 (1977).
- [14] А.В. Олійнич-Лысюк, Н.Д. Раранський, ФТТ, 54(3), 417 (2012).
- [15] Г. Лейбфрид, В. Людвиг, Теория ангармонических эффектов в кристаллах. Пер. с англ. под ред. В.Л. Бонч-Бруевича, (ИЛ, Москва, 1963).
- [16] С.И. Новикова, Тепловое расширение твёрдых тел, (Наука, Москва, 1974).
- [17] В.А. Татаренко, Бэрилий. Энциклопедический словарь. Физика твердого тела. Т. 1 (Наукова думка, Киев, 1996).
- [18] И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута, Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов (Наукова думка, Киев, 1982).
- [19] W.D. Rowland, J.S White, J. Phys. F: Metal Phys 2, 231 (1972).

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.І. Іванов

Структура та фізичні властивості шаруватих кристалів $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$, $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ і $\text{InSe}\langle\text{Fe}\rangle$

Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, вул. І. Вільде 5, м. Чернівці, 58001, Україна, e-mail: chimsp@ukrpost.ua

Проведені дослідження впливу магнітних домішок на властивості шаруватих кристалів In_2Se_3 та InSe . Показана можливість утворення твердого розчину заміщення в монокристалах In_2Se_3 (1 мас. % Mn), InSe (0,5 мас. % Mn). Отримані температурні залежності електропровідності впоперек ($\sigma_{\perp C}$) та вздовж ($\sigma_{\parallel C}$) кристаліграфічної осі C легованих кристалів в інтервалі 80 - 400 К. Розрахована величина енергетичного бар'єру між шарами ΔE_{δ} для $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ та $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$. Підтверджено феромагнітні властивості кристалів $\text{InSe}\langle\text{Fe}\rangle$.

Ключові слова: шаруваті кристали, твердий розчин, електропровідність, феромагнетизм.

Стаття постуила до редакції 13.04.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Напівпровідники In_2Se_3 , InSe володіють шаруватою структурою і можуть використовуватися для виготовлення детекторів іонізованого випромінювання, твердотільних електродів, фоточутливих гетероструктур та ін.

Відомо існування α -, β -, γ -модифікацій In_2Se_3 , фазовий перехід $\alpha \rightarrow \beta$ відбувається при температурі ~ 200 °С, $\beta \rightarrow \gamma \sim 650$ °С [1]. Згідно [1] α - In_2Se_3 має гексагональну структуру з параметрами елементарної комірки $a = 4,0$ Å, $c = 19,24$ Å, тоді як в роботі [2] встановлено, що структура сполуки тригональна (просторова група $R3mH$) $a = 4,05$ Å, $c = 28,77$ Å. Електричні характеристики In_2Se_3 суттєво розрізняються, що пов'язано з технологією отримання кристалів [1, 3, 4]. Зокрема, в роботі [4] проведені дослідження електричних властивостей монокристалів In_2Se_3 , легованих Cd, I, Cu, актуальність яких обумовлена отриманням кристалів із широким спектром фізичних властивостей, придатних для використання в оптоелектроніці.

Шаруватий характер кристалічної структури InSe зумовлює анізотропію фізичних властивостей даних матеріалів. В InSe у діапазоні низьких температур ($T < 120$ К) електронний газ має двохвимірний характер, а при $T < 50$ К виникають хвилі зарядової щільності [5]. Легування InSe атомами Mn чи Fe призводить до появи феромагнетизму [6, 7]. В попередніх роботах [8, 9] досліджено фазовий склад і структуру монокристалів $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ (1 та 6 мас. % Mn), а також електричні властивості кристалів

$\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$, $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ з метою отримання матеріалів придатних для використання в спінтроніці при кімнатній температурі.

У даній роботі приведені результати дослідження структури, електричних і частково магнітних властивостей монокристалів селенідів індію, легованих магнітними домішками Mn та Fe.

1. Експериментальна частина

Напівпровідникові монокристали In_2Se_3 , InSe вирощували в кварцових ампулах методом Бріджмена. Легування проводилося додаванням відповідного масового відсотка домішки при загрузці перед синтезом сполуки. Використовувалися наступні вихідні матеріали: In – 000, Se – ОСЧ 22-6, електролітичний Mn та Fe, очищені вакуумною дистилляцією. Контроль кристалічної структури вирощених кристалів проводився на установці ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Отримані дифрактограми оброблялися за допомогою програмного забезпечення LATTIK-KARTA.

Електричні характеристики кристалів досліджувалися в діапазоні температур 80 – 400 К на зразках розміром $11 \times 2,5 \times 0,75$ мм. Експерименти проводили для стандартної геометрії шести контактів із чистого індію при постійному струмі та магнітному полі. Електропровідність, перпендикулярно до шарів $\sigma_{\perp C}$ вимірювалася чотирьохзондовим методом із контактами, що розташовані на протилежних гранях зразків: два з них охоплювали майже всю поверхню сколу і

використовувалися як струмові, а два інших точкові контакти – як зондові.

II. Результати досліджень

2.1. Структура та електричні властивості кристалів $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ та $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$.

На рис. 1 приведена рентгенограма кристалу In_2Se_3 (1 % Mn) знята від поверхні сколу зливка. На рентгенограмі зареєстровані відбивання $00l$ ($l = 6, 9, 12, 15, 18$) монокристала $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$. Додатковий пік $2\theta = 26,5^\circ$ свідчить про наявність мікрочлених фази Se. Вимірні параметри елементарної комірки $a = 4,000 \pm 0,003$, $c = 28,330 \pm 0,009$ Å трохи менше параметрів нелегованого In_2Se_3 [2], тому можна припустити утворення твердого розчину заміщення в $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ внаслідок заміщення атомів In меншими атомами Mn (їх атомні радіуси 1,63 та 1,37 Å відповідно [9]).

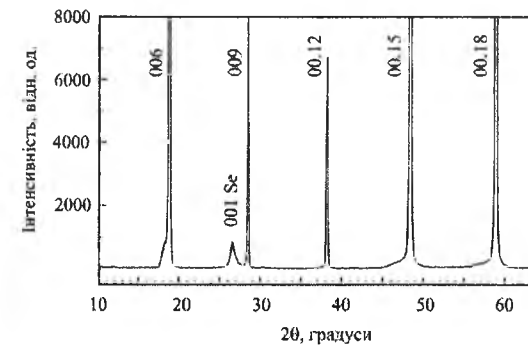


Рис. 1. Рентгенограма кристала In_2Se_3 (1 % Mn), $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання.

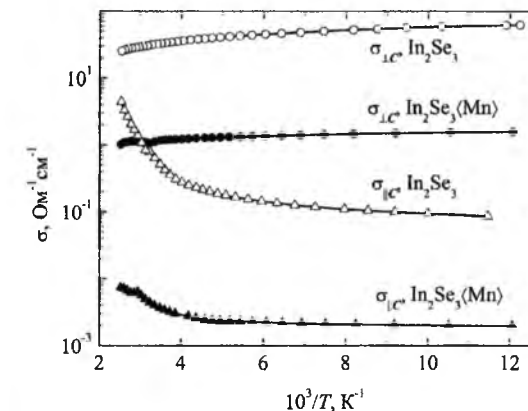


Рис. 2. Температурні залежності компонент електропровідності $\sigma_{\parallel C}$ і $\sigma_{\perp C}$ кристалів In_2Se_3 і $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$.

Температурні залежності електропровідності вздовж ($\sigma_{\parallel C}$) і перпендикулярно ($\sigma_{\perp C}$) кристаліграфічної осі C кристалів In_2Se_3 , $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ приведені на рис. 2. Нелеговані зразки In_2Se_3 мали n -тип провідності з концентрацією вільних електронів $n = 4,9 \cdot 10^{17}$ см^{-3} і холлівської електронною рухливістю вздовж шарів $\mu_{\perp C} = 405$ $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при кімнатній температурі. Залежності $\sigma_{\parallel C}(T)$, $\sigma_{\perp C}(T)$ $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ мають відповідно напівпровідниковий і

металевий характер, що обумовлено відмінністю механізмів протікання струму в різних кристаліграфічних напрямках. Напівпровідниковий хід $\sigma_{\parallel C}$ пов'язаний з ростом концентрації вільних електронів n , тоді як металевий характер $\sigma_{\perp C}$ викликаний переважаючим падінням рухливості $\mu_{\perp C}(T)$ над ростом n . Зменшення величини $\sigma_{\parallel C}$ і $\sigma_{\perp C}$ $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ (в порівнянні з In_2Se_3) в усьому температурному діапазоні пояснюється падінням рухливості внаслідок розсіювання носіїв заряду на просторових неоднорідностях кристалічної ґратки, що виникли при утворенні твердого розчину заміщення і мікрочлених фази Se.

На основі приведених на рис. 2 даних отримані температурні залежності анізотропії електропровідності кристалів $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$, з яких видно збільшення $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$ при пониженні температури в усьому діапазоні температур [8]. Отримані значення $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$ склали ~ 800 і 200 при температурах 80 і 300 К, відповідно.

Високі значення анізотропії електропровідності в шаруватих кристалах обумовлені специфікою енергетичних зон [10], а також впливом структурних дефектів на процес електропереносу в кристалі. Наявність слабого Ван-дер-Ваальсівського зв'язку між шарами сприяє локалізації домішкових атомів в октаедричних і тетраедричних пустотах міжшарового простору, а також утворенню дефектів упаковки. Площинні структурні дефекти утворюють додаткові енергетичні бар'єри ΔE_{δ} при русі носіїв заряду вздовж кристаліграфічної осі C . В цьому випадку згідно [11] величину анізотропії можна записати як $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C} \approx \exp(\Delta E_{\delta}/kT)$. Для визначення величини бар'єру температурні залежності анізотропії електропровідності побудовані в координатах Ареніуса $\ln(\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C})$ від $10^3/T$. З їх нахилу в низькотемпературній області знайдено, що ΔE_{δ} складало 5,5 для кристалів $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$.

Нелеговані кристали InSe мали n -тип провідності, концентрація вільних електронів складала $n = 10^{15}$ см^{-3} , холлівська рухливість носіїв заряду $\mu_{\perp C} = 850$ $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $T = 300$ К. Методом Вайсенберга встановлено, що монокристали InSe мають ромбодричну структуру γ -політипу (пр. гр. C_{3v}^5), вимірні періоди ґратки $a = 4,003 \pm 0,001$ Å, $c = 24,9553 \pm 0,0006$ Å (в гексагональних осях).

Температурні залежності $\sigma_{\parallel C}$ і $\sigma_{\perp C}$ для $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ (рис. 3) показали їх напівпровідниковий характер, тоді як в нелегованому InSe $\sigma_{\perp C}$ має металевий характер. Вимірні значення анізотропії електропровідності в $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ значно менше ніж в InSe . З температурної залежності $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$ розрахована величина енергетичного бар'єру між шарами $\Delta E_{\delta} = 2,84$ меВ в низькотемпературній області $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$.

З вимірів коефіцієнта Холла встановлено зміну типу провідності з підвищенням температури з p на n при $T \approx 240$ К. Вимірні значення концентрації дірок p при $T = 100$ К склали $3,56 \cdot 10^{13}$ см^{-3} , а електронів $-7,4 \cdot 10^{14}$ см^{-3} при $T = 350$ К.

Можна припустити що легування марганцем призводить до появи акцепторних рівнів в

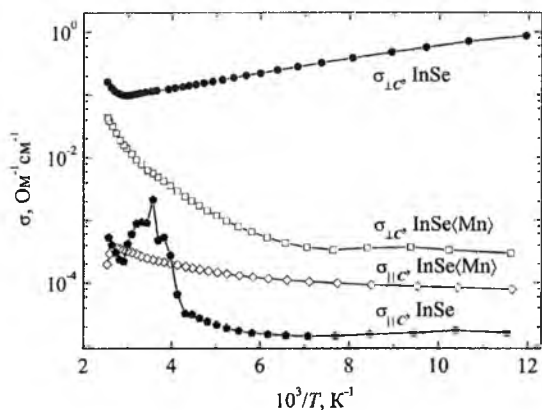


Рис. 3. Температурні залежності компонент електропровідності σ_{\parallel} і σ_{\perp} кристалів InSe, InSe(0.5 % Mn).

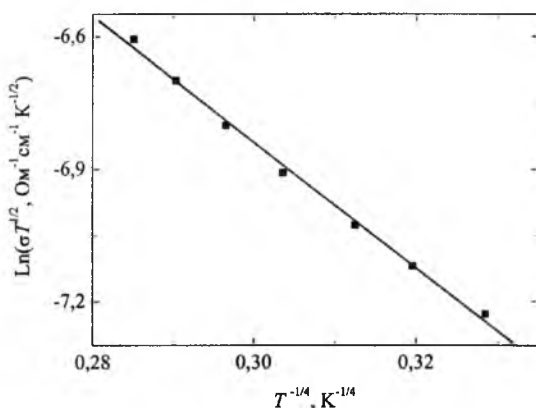


Рис. 4. Температурна залежність провідності σ_{\parallel} для InSe(Mn) в координатах Мотта.

забороненій зоні InSe(Mn). Збільшення σ_{\perp} і σ_{\parallel} з ростом температури в низькотемпературній p -області обумовлено активацією акцепторних, а у високотемпературній n -області – донорних рівнів.

У шаруватих кристалах внаслідок наявності

структурних дефектів має місце стрибковий механізм провідності [12-14]. Зокрема, в роботі [13] показано, що в кристалах InSe провідність вздовж шарів обумовлена протяжними станами зони провідності, а впоперек шарів (при $T < 120$ K) має місце стрибова провідність по станах, локалізованих біля рівня Фермі.

Для з'ясування механізму протікання струму в кристалах InSe(Mn) побудовано температурну залежність електропровідності σ_{\parallel} в координатах Мотта (рис. 4). Експериментальні точки кривої в області 150 - 80 K добре спрямляються в координатах Мотта $\ln(\sigma T^{1/2}) - T^{-1/4}$, що підтверджує наявність стрибкового механізму переносу носіїв заряду. Розраховані параметри стрибкової провідності згідно робіт [13, 15] наступні: густина станів $N_F = 4,7 \cdot 10^{19}$ $\text{эВ}^{-1} \text{см}^{-3}$, довжина стрибка $R = 81,74$ А (при $T = 115$ K), розкид енергій поблизу рівня Фермі $\Delta E = 0,0186$ еВ. Для розрахунків використовувалися наступні параметри: $T_0 = 4,2 \cdot 10^4$ K, величина борівського радіусу екситону в InSe $a_0 \sim 50$ А , $\beta = 21$.

Відмітимо також, що експериментальні залежності $\sigma_{\parallel}(T)$ досліджуваних кристалів In_2Se_3 , $\text{In}_2\text{Se}_3(\text{Mn})$ в діапазоні температур 130 - 80 K також лінійні в координатах Мотта.

2.2. Особливості фізичних властивостей кристалів InSe, легованих Fe.

Дослідження кристалічної структури InSe(1 мас. % Fe) проводили методом порошків. На рис. 5 приведена рентгенограма порошку InSe(Fe) ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання), з якої видно, що вирощені кристали мають структуру ромбодричної сингонії вихідного γ -InSe.

Прецизійні вимірювання періоду ґратки c InSe(Fe) проводили методом Бонда в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, відбивання 00.27. Отримані значення параметра ґратки c двох зразків InSe(Fe) склали $c_1 = 24,9503$, $c_2 = 24,945 (\pm 0,0015)$ А ($c_{\text{InSe}} = 24,9553$ А). Відмінність отриманих значень c_1 і c_2

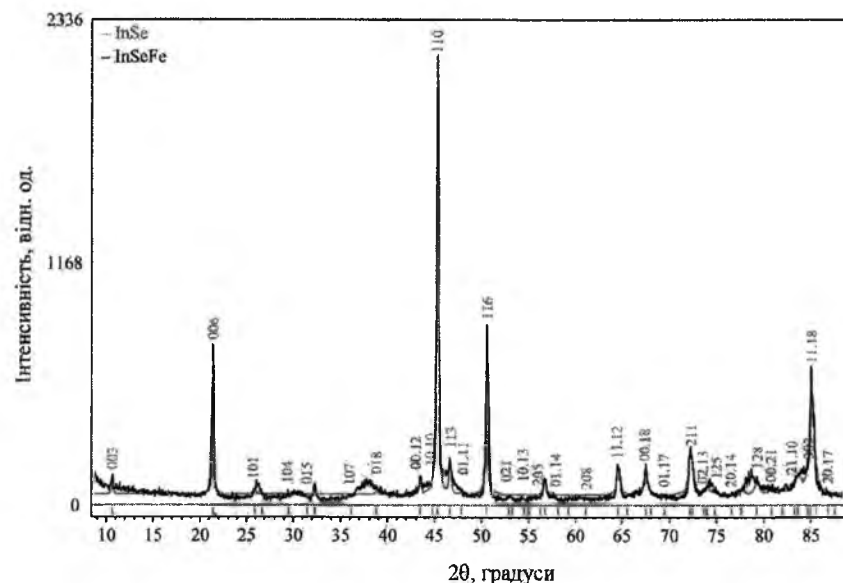


Рис. 5. Рентгенограма кристалів InSe(Fe).

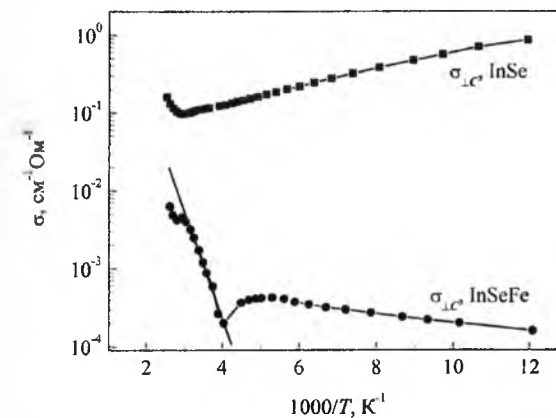


Рис. 6. Температурні залежності електропровідності σ_{\perp} кристалів InSe і InSe(Fe).

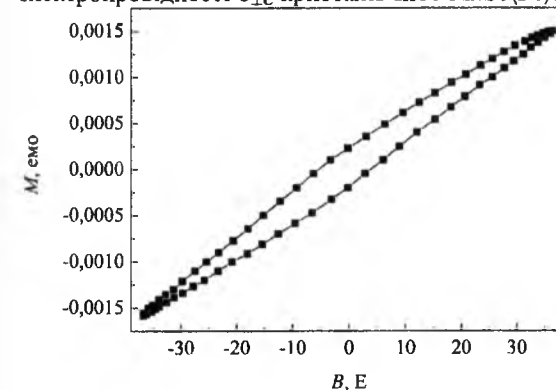


Рис. 7. Петля гістерезису в $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x=0.005$) при 200 K.

пов'язаної з нерівномірним розподілом домішки Fe вздовж зливка.

Оскільки вимірні періоди ґратки InSe і InSe(Fe) мають близькі значення, а атомні радіуси Fe і In значно відрізняються ($r_{\text{Fe}} = 1,26$, $r_{\text{In}} = 1,66$ А), то можна припустити, що атоми Fe можуть заміщати атоми In у внутрішньшаровому просторі InSe (відстань In-In складає 2,88 А), а також розташовуватися в октаедричних порожнинах міжшарового простору.

Вирощені кристали InSe(Fe) мали n -тип провідності, концентрація вільних електронів $n = 10^{14}$ см^{-3} , їх рухливість $\mu = 150$ $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при $T = 300$ K. Температурна залежність електропровідності $\sigma_{\perp}(T)$ кристалів InSe, InSe(Fe) приведена на рис. 6. Хід кривої для InSe(Fe) має напівпровідниковий характер, а InSe – металевий. Зменшення електропровідності σ_{\perp} InSe(Fe) в порівнянні з InSe обумовлене низькими значеннями концентрації вільних носіїв заряду n і рухливості μ_{\perp} , внаслідок неоднорідності кристалічної структури.

Зростання електропровідності в низькотемпературній області InSe(Fe) визначається ростом концентрації носіїв заряду за рахунок активації мілких донорних рівнів. В процесі росту температури всі домішки в кристалі стають іонізованими і спад електропровідності при $T = 250$ K обумовлений зменшенням рухливості електронів з ростом температури. На основі температурної

залежності концентрації вільних електронів $n = n_0 \cdot e^{-\Delta E/kT}$ визначена енергія активації $\Delta E = 0,046$ еВ мілких донорних рівнів кристалів InSe(Fe). Збільшення електропровідності σ_{\perp} InSe(Fe) в області $T > 250$ K пов'язане із значним ростом n за рахунок іонізації глибоких донорних рівнів, для яких розрахована енергія активації складала 0,29 еВ.

Експериментальне значення анізотропії електропровідності $N = \sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ кристалів InSe(Fe) рівне 124 при 300 K, що значно нижче чим в InSe і визначається низькими значеннями σ_{\perp} .

З проведених досліджень магнітних властивостей InSe(Mn) встановлена феромагнітна обмінна взаємодія між іонами Mn в діапазоні низьких температур 140 - 300 K [6], а для кристалів $\text{InSe}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$ в роботі [7] визначені значення коерцитивної сили $H_c = 66,02$ E і залишкового намагнічування $M_r = 0,07$ емо/г. Особливістю феромагнетизму в напівпровідниках можна відмітити низькі значення температури Кюрі, а також наявність мінімуму на кривій електропровідності $\sigma(T)$ в області точки Кюрі для невироджених напівпровідників з низькою концентрацією донорів [16].

На рис. 7 приведена крива намагнічування $M(H)$ в області слабких магнітних полів $H = \pm 40$ E при $T = 200$ K. На підставі появи петлі гістерезису можна припустити існування трьохвимірного феромагнітного впорядкування в локальних областях кристалів InSe(Fe) (кластерна модель феромагнетизму). Виміряне значення коерцитивної сили $H_c = 5$ E. Феромагнітні властивості напівпровідника залежать від відстані між іонами Fe, локалізованими в кристалічній ґратці InSe(Fe), оскільки згідно з критерієм феромагнетизму для перехідних металів додатні значення обмінного інтеграла A визначаються величиною V , де V дорівнює відношенню параметра ґратки феромагнітних елементів до діаметру незаповненої d -оболонки [17]. Феромагнітні напівпровідники InSe(Mn), InSe(Fe) з низьким значенням коерцитивної сили і залишкової намагніченості можуть використовуватися для виготовлення оптоелектронних і фотогальванічних пристроїв [7].

Висновки

З рентгеновських досліджень показано утворення твердого розчину заміщення в монокристалах InSe(1,5 % Mn), $\text{In}_2\text{Se}_3(1\% \text{ Mn})$.

Отримано температурні залежності компонент електропровідності σ_{\parallel} , σ_{\perp} $\text{In}_2\text{Se}_3(\text{Mn})$, які мають відповідно напівпровідниковий і металевий характер. Температурні залежності σ_{\parallel} і σ_{\perp} для InSe(Mn) показали їх напівпровідниковий характер, тоді як в нелегованому InSe σ_{\perp} має металевий характер. У діапазоні температур 150–80 K має місце стрибковий механізм провідності вздовж кристалографічної осі C InSe(Mn).

Високі значення анізотропії електропровідності $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ зумовлені наявністю структурних дефектів,

локалізованих в міжшаровому просторі шаруватих кристалів. Величина енергетичного бар'єру між шарами ΔE_8 , розрахована з експериментальних залежностей $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}(T)$ в низькотемпературній області рівна 5,5 і 2,84 меВ для кристалів $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ і $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ відповідно.

Зростання електропровідності в

низькотемпературній області $\text{InSe}\langle\text{Fe}\rangle$ визначається ростом концентрації вільних носіїв заряду за рахунок активації мілких донорних рівнів $\Delta E = 0,05$ еВ, у високотемпературній – глибоких донорних рівнів $\Delta E = 0,29$ еВ. В області $T = 200$ К встановлена слабка ферромагнітна взаємодія між іонами Fe в $\text{InSe}\langle\text{Fe}\rangle$.

- [1] З.С. Медведева, Халькогениды элементов III. Б подгруппы периодической системы. (Наука, Москва, 1968).
- [2] K. Osamura, Y. Murakami, and Y. Tomiie, Phys. Soc. Jpn. 21, 1848 (1966).
- [3] G. Micocci, A. Terore, R. Rella, P. Siciliano, Phys. Status Solidi a 126(2), 437 (1991).
- [4] A.B. Заслонкин, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский, Неорг. Мат. 43(12), 1415 (2007).
- [5] A.I. Dmitriev, Z.D. Kovakyuk, V.I. Lazorenko, and G.V. Lashkarev, Phys Stat Sol b 162 (1), 213 (1990).
- [6] V.V. Slyn'ko, A.G. Khandozhko, Z.D. Kovalyuk et al., Phys. Rev. B 71(24), 245301 (2005).
- [7] Karimat El-Sayeda, Z.K. Heibaa, K. Sedeekc, H.H. Hantourc. Magnetic, Journal of Alloys and Compounds, 530, 102 (2012).
- [8] V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk, A.V. Zaslonskin, and V.I. Ivanov, Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 12(3), 290 (2009).
- [9] В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк, А.В. Заслонкин, В.И. Иванов, Неорг. мат., 48(2), 144 (2012).
- [10] М.И. Бродин, И.В. Блонский, Экситонные процессы в слоистых кристаллах (Наук. думка, Киев, 1986).
- [11] R.S. Fivas, Nuovo. Cim. 63B (1), 10 (1969).
- [12] С.Н. Мустафев, ФТТ 46(6), 979 (2004).
- [13] Г.Л. Беленький, Н.А. Абдуллаев, В.Н. Зверев, В.Я. Штейншрайбер, Письма в ЖЭТФ 47(10), 498 (1988).
- [14] A.F. Qasrawi, I. Gunal, C. Ercelebi, Cryst. Res. Technol. 35(9), 1077 (2000).
- [15] В.Т. Аванесян, С.А. Потачев, Е.П. Баранова, ФТП 43(11), 1538 (2009).
- [16] Э.Л. Нагаев, Физика магнитных полупроводников (Наука, Москва, 1979).
- [17] Е.С. Боровик, В.В.Еременко, А.С. Мильнер, Лекции по магнетизму (Физматлит, Москва, 2005).

V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk and V.I. Ivanov

Structure and Physical Properties of $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$, $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ and $\text{InSe}\langle\text{Fe}\rangle$ Layered Crystals

I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department 5, Iryna Vilde St., 58001 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: chimsp@ukrpost.ua

The influence of magnetic impurities on the properties of In_2Se_3 and InSe layered crystals was studied. The results indicate the formation of substitutional solid solutions in the $\text{In}_2\text{Se}_3(1 \text{ wt. \% Mn})$, $\text{InSe}(0.5 \text{ wt. \% Mn})$ single crystals. Temperature dependences of electroconductivity across ($\sigma_{\perp C}$) and along ($\sigma_{\parallel C}$) the *C* crystallographic axis of doped crystals were measured in the range of 80–400 K. The values of energy barrier height between the crystal layers ΔE_8 were evaluated for $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ and $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$. It was established that $\text{InSe}\langle\text{Fe}\rangle$ crystals exhibit ferromagnetic properties.

Keywords: layered crystals, solid solution, electroconductivity, ferromagnetics.

УДК 539.2:621.315.548.
PACS NUMBER (s): 61.50.AH, 64.70FM.

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк¹, С.І. Мудрий², Ц.А. Криськов³, І.В. Горічок¹,
О.М. Матківський¹, Т.О. Семко¹

Синтез і властивості високоефективних термоелектричних матеріалів на основі систем Pb-Ag-Sb-Te

¹ Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua

² Львівський національний університет імені І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна

³ Кам'янець-Подільський державний університет, вул. І.Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна, e-mail: fizka@ua.fm

У роботі представлено результати рентгенографічних досліджень та вимірювань термоелектричних параметрів (коефіцієнта термо-ЕРС α , питомої електропровідності σ та коефіцієнту теплопровідності k) матеріалів на основі п्लомбум телуриду: PbTe , PbTe:Sb , $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$, $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_1\text{Sb}_1\text{Te}_{20}$, $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ та $\text{PbTe-Ag}_2\text{Te}$. Встановлено, що найбільш високими значеннями термоелектричної добротності володіють PbTe:Sb (0.3 ат.% Sb) та системи $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_1\text{Sb}_1\text{Te}_{20}$, $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, що у першому випадку зумовлено значним ростом електропровідності матеріалу, а у двох інших – як збільшенням коефіцієнту термо-ЕРС, так і значним зниженням теплопровідності у порівнянні з бездомішковим PbTe .

Ключові слова: п्लомбум телурид, легування, тверді розчини, LAST, термоелектричні властивості.

Стаття поступила до редакції 15.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

В останні роки питання щодо підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну набуло особливого значення у зв'язку з усвідомленням вичерпності викопних видів палива та значними викидами в атмосферу при їх спалюванні шкідливих газів, які забруднюють оточуюче середовище, пошкоджують озоновий шар Землі та викликають глобальні зміни клімату.

Ефективність термоелектричних матеріалів визначається безрозмірною величиною – добротністю (ZT):

$$ZT = \left(\frac{\alpha^2 \sigma}{k} \right) T, \quad (1)$$

де α , σ , k , T – відповідно, коефіцієнт термо-ЕРС, питома електропровідність, коефіцієнт теплопровідності і абсолютна температура. Сучасні термоелектричні генератори працюють на основі матеріалів, для яких $ZT \approx 1$. Збільшення даного параметра хоча б до значень $ZT \approx 1.5$, чого вже впродовж кількох десятиліть намагаються досягнути у провідних лабораторіях, що працюють у даному напрямку, ускладнене взаємозв'язаністю величин α , σ , k .

Серед усіх термоелектричних матеріалів слід відзначити п्लомбум телурид (PbTe), оскільки основні його параметри можна ефективно змінювати шляхом легування та створення твердих розчинів [1-3]. Особливо перспективною домішкою при цьому є сурма [4-5]. Заміщуючи йони п्लомбуму, стибій (Sb), який у валентній оболонці має на один електрон більше у порівнянні з атомом Pb, відає його у зону провідності, що зумовлює ріст концентрації вільних носіїв n-типу та питомої електропровідності. У твердих розчинах $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$, термоелектричні властивості можуть бути додатково покращеними за рахунок зменшення теплопровідності внаслідок ефективного розсіювання фононів на точкових дефектах кристалічної ґратки [6].

В останні роки значного приросту термоелектричної ефективності матеріалів на основі п्लомбум телуриду досягнуто завдяки створенню нового класу сполук $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{m+2}$ (LAST) [7-10]. Атоми аргентуму та стибію у цих матеріалах займають позиції у катіонній підґратці (рис. 1) і, оскільки, перший є акцептором, а інший донором, скомпенсують електричну дію один одного, не впливаючи суттєвим чином на електронну підсистему. Проте, створювані нанорозмірні порушення періодичності кристалічної ґратки в областях збагачених Ag і Sb [7] ефективно розсіюють

фонони, що призводить до значного зменшення теплопровідності. При цьому, термоелектричні властивості різко залежить від величини m , x і умов експерименту, при якому матеріали були отримані [11].

Зважаючи на актуальність проблеми вибору ефективного легуючого компоненту та його концентрації, в даній роботі здійснено порівняльний аналіз впливу перспективних легуючих компонент на властивості термоелектричних матеріалів на основі PbTe.

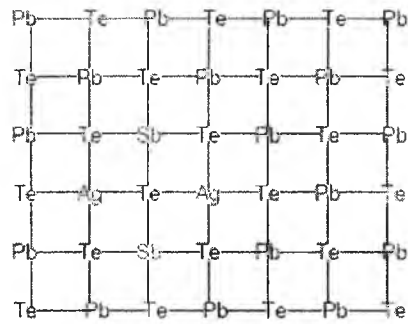


Рис. 1. Фрагмент кристалічної ґратки $Pb_mAg_xSb_{2-x}Te_{m+2}$ в області локалізації атомів Ag і Sb.

I. Методика експерименту

Синтез матеріалів проводили у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах, які поміщували у двозонні електропечі. Ампули піддавали детальній очистці, яка включає наступні етапи: промивка ампули у суміші $HNO_3:H_2SO_4:H_2O$; промивання дистильованою водою; промивання 30% розчином перекису водню з метою очищення залишків кислот; багатократне промивання дистильованою водою; пропарювання у парах бідистилату; сушка в печі при $T=(420-470)$ К.

Для синтезу використано речовини з вмістом основного компоненту 99,99% (метали та халькогени), які піддавали додатковій очистці. Зважування проводили на аналітичних терезах ВЛР-200М з точністю до 0,05 мг. У процесі вакуумування ампул їх прогрівали для видалення речовин з внутрішніх стінок не змінюючи температури завантажених речовин.

Вакуумовані ампули поміщали у двозонні електропечі опору з точністю ± 5 мм згідно результатів їх градування. Піч може здійснювати коливання на кути $\pm 30^\circ$ відносно горизонтального положення з періодом 300 с, що використовувалося для примусового перемішування компонентів сполук. Електроживлення технологічних пристроїв здійснювали з використанням високоточних регуляторів температури ВРТ-3, параметри зворотних зв'язків яких були узгоджені з параметрами електропечей. Температуру контролювали термопарами «хромель-алюмель», встановленими на краях ампул, сигнали яких зменшували подільниками напруги до величин, передбачених технічними умовами експлуатації ВРТ. Числові значення температури синтезу, визначені з діаграм стану.

Для підвищення гомогенності сполук здійснювали їх примусове перемішування двічі. В режимі «Д» (дистанційне ручне управління) в печах встановлювалась температура до 800 К, за якої всі компоненти переходили у рідку фазу. Для підвищення гомогенності сполуки при цій температурі виконувалося 6 повних коливань електропечі з відхиленням її від горизонтального положення на кути $\pm 30^\circ$. Після цього електропіч витримувалась впродовж 50 год для дифузії речовин. Потім в печі встановлювалась температура 1240 К, необхідна для формування хімічних зв'язків і знову виконувалося 6 повних коливань. Надалі електропіч переводилась в режим управління «А» (автоматичне підтримання температури), встановлювалась горизонтально і в такому стані процес синтезу тривав 70 год.

Охолодження технологічних пристроїв здійснювали у дистанційному режимі керування ВРТ зі швидкістю 5 К/год до температури (600...700) К, а надалі – з швидкістю до 10 К/год, що забезпечувало формування незначних термічних напруг у зразках. Однорідність синтезованих сполук перевіряли дослідженнями термоелектричних властивостей зразків, виготовлених із різних частин.

Фазовий склад і структуру синтезованих злитків та зразків досліджували X-дифракційними методами на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма „STOE & Cie GmbH”, Німеччина). Обробку експериментальних дифракційних масивів проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4). Уточнення кристалічної структури фаз для вибіркового зразків в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів проведено методом Рітвельда за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30). Кількісний фазовий аналіз проведено під час уточнення методом Рітвельда, використовуючи методику Хілла та Говарда.

Величину термо-ЕРС α , питому електропровідність σ та коефіцієнт теплопровідності k визначали за описаними у роботах [4,12] методами.

II. Результати експерименту та їх аналіз

Зведені результати X-променевого фазового та структурного аналізу представлено у таблиці 1. Зразки бездомішкового та легованого сурмою в кількості 0.3 ат.% Sb пльомбум телуриду є однофазними з параметром елементарної комірки 6,450 Å та 6.4550 Å, відповідно.

Дослідження PbTe з вмістом 1 мол.% Sb_2Te_3 не проводили, проте зразки з вмістом домішки 3 мол.% Sb_2Te_3 характеризуються параметром a близьким до нелегованого матеріалу (6.4532 Å) та наявністю додаткової фази Sb_2Te_3 в кількості 3 мас.%, яка залишалась навіть після відпалу. Можна припустити, що параметр елементарної комірки PbTe з вмістом 1 мол.% Sb_2Te_3 буде теж близьким до значення величини a нелегованого матеріалу, тоді як наявність додаткової фази може бути поставлена під сумнів.

Таблиця 1
Результати X-дифракційного аналізу синтезованих матеріалів та пресованих і відпалених зразків

№ зр.	Опис зразка	Основна фаза	Вміст (мас. %)	Параметр елементарної комірки a , Å	Додаткова фаза, вміст (мас. %)
12-1	PbTe		100	6.450	—
12-3	PbTe:Sb (0.3 ат. %)	Структурний тип NaCl, просторова група $Fm-3m$, $Z = 4$	100	6.4550	—
16-1	PbTe-Sb ₂ Te ₃ (1 ат.%)				
16-2	PbTe-Sb ₂ Te ₃ (3 ат.%) (pressed & annealed)			6.4532(4)	Sb ₂ Te ₃
14-15	Pb ₁₈ Ag ₁ Sb ₁ Te ₂₀	2 фази структурного типу NaCl 1 фаза (80±2 mass %) $a = 6.4481(2)$ Å 2 фаза (20±1 mass %) $a = 6.4334(3)$ Å			
14-15A	Pb ₁₈ Ag ₁ Sb ₁ Te ₂₀ (pressed & annealed)	Структурний тип NaCl, просторова група $Fm-3m$, $Z = 4$	100	6.4509(3)	—
14-16	Pb ₁₈ Ag ₂ Te ₂₀		99	6.45751(19)	~ 1 % - домішки телуридів Ag
14-16A	Pb ₁₈ Ag ₂ Te ₂₀ (pressed & annealed)		99	6.4575(3)	~ 1 % - домішки телуридів Ag
14-17	PbTe-Ag ₂ Te (10 мол.%)		~97	6.4579(3)	~3% Ag ₂ Te

Система Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₂₀ кристалізувалася у двох фазах одного структурного типу (NaCl) з параметрами елементарної комірки 6.4481(2) Å та 6.4334(3) Å. Після пресування та відпалу залишається одна фаза, але зі значно вищим параметром a (6.4509(3)), який, проте, є ближчим до відповідного значення для нелегованого матеріалу.

Матеріали Pb₁₈Ag₂Te₂₀ та PbTe-Ag₂Te (10 мол.%) містять додаткові фази телуридів срібла, а їх параметр елементарної комірки є значно вищим ніж у чистому PbTe. Тут необхідно зважити на точність рентгенівського фазового аналізу. Загальноприйнято, що точність методу для визначення вмісту додаткової фази є ~3-5 %. Проте, для речовин із високосиметричною ґраткою, (кубічна, тетрагональна, гексагональна сингонії) і з малими параметрами елементарної комірки можна ідентифікувати фази і при вмісті від 1 %.

Результати дослідження термоелектричних властивостей представлено на рис.2. Легування сурмою значно покращує електропровідність матеріалу і в деякій мірі коефіцієнт термо-ЕРС. Проте, ймовірно за рахунок росту електронної складової, теплопровідність PbTe:Sb є вищою ніж бездомішкового PbTe. Але цей недолік легованого сурмою матеріалу компенсується досить високим значенням термоелектричної потужності i , як наслідок, його безрозмірна термоелектрична добротність значно перевищує аналогічне значення для чистого пльомбум телуриду.

Утворення твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ прогнозовано зменшує теплопровідність базового матеріалу, проте, одночасно зменшується і електропровідність, і коефіцієнт термо-ЕРС, що й зумовлює одні з найнижчих значень величини ZT серед досліджуваних матеріалів. Та аналізуючи динаміку кривих ZT(T) для PbTe і PbTe-Sb₂Te₃ в області температур $T > 600$ К можна все ж очікувати

покращення термоелектричної ефективності твердого розчину у порівнянні з пльомбум телуридом.

У системах Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₂₀ вдається досягнути досить високих значень коефіцієнта термо-ЕРС (до 600 мкВ/К). Значне зменшення коефіцієнту теплопровідності у порівнянні з бездомішковим PbTe, нівелює зменшення питомої електропровідності матеріалу і параметр ZT досягає високих, як і для PbTe:Sb, значень (≈ 1).

Найбільш цікавою є поведінка температурних залежностей термоелектричних параметрів у Pb₁₈Ag₂Te₂₀. Оскільки срібло є акцептором, то заміна у хімічній формулі Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₂₀ атома сибію атомом аргентуму повинна б призводити до зменшення електропровідності, внаслідок зниження концентрації основних носіїв – електронів. Проте, експериментально спостерігається збільшення величини як σ , так і α . При одночасному зменшенні коефіцієнту теплопровідності, який є найменшим серед усіх досліджуваних матеріалів, отримано величину $ZT > 2$ при $T = 500$ К.

Подальша модифікація властивостей пльомбум телуриду шляхом додавання 10 мол.% Ag₂Te не дозволила суттєво покращити безрозмірну термоелектричну добротність в області температур (400-600) К. При досягнутих низьких значеннях коефіцієнту теплопровідності, одночасно суттєво зменшилась питома електропровідність матеріалу. Як і у випадку твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃, високих значень ZT можна очікувати в області більш високих температур, що зумовлено зміною характеру залежності $\alpha(T)$ при $T > 550$ К.

Для більш детального аналізу механізмів впливу хімічного складу на електрофізичні властивості матеріалів у LAST-системах, здійснено дослідження ефекту Холла при температурі 26 °С, результати якого представлено у таблиці 2. Встановлено, що у зразках PbTe-Ag₂Te (10 мол.%) рухливість носіїв

значно перевищує аналогічне значення для бездомішкових зразків PbTe, проте їх концентрація – на два порядки нижча, що й зумовлює досить низькі значення питомої електропровідності. Враховуючи,

що і срібло, і надлишковий телур у PbTe є акцепторами, спостережувані закономірності виглядають логічними.

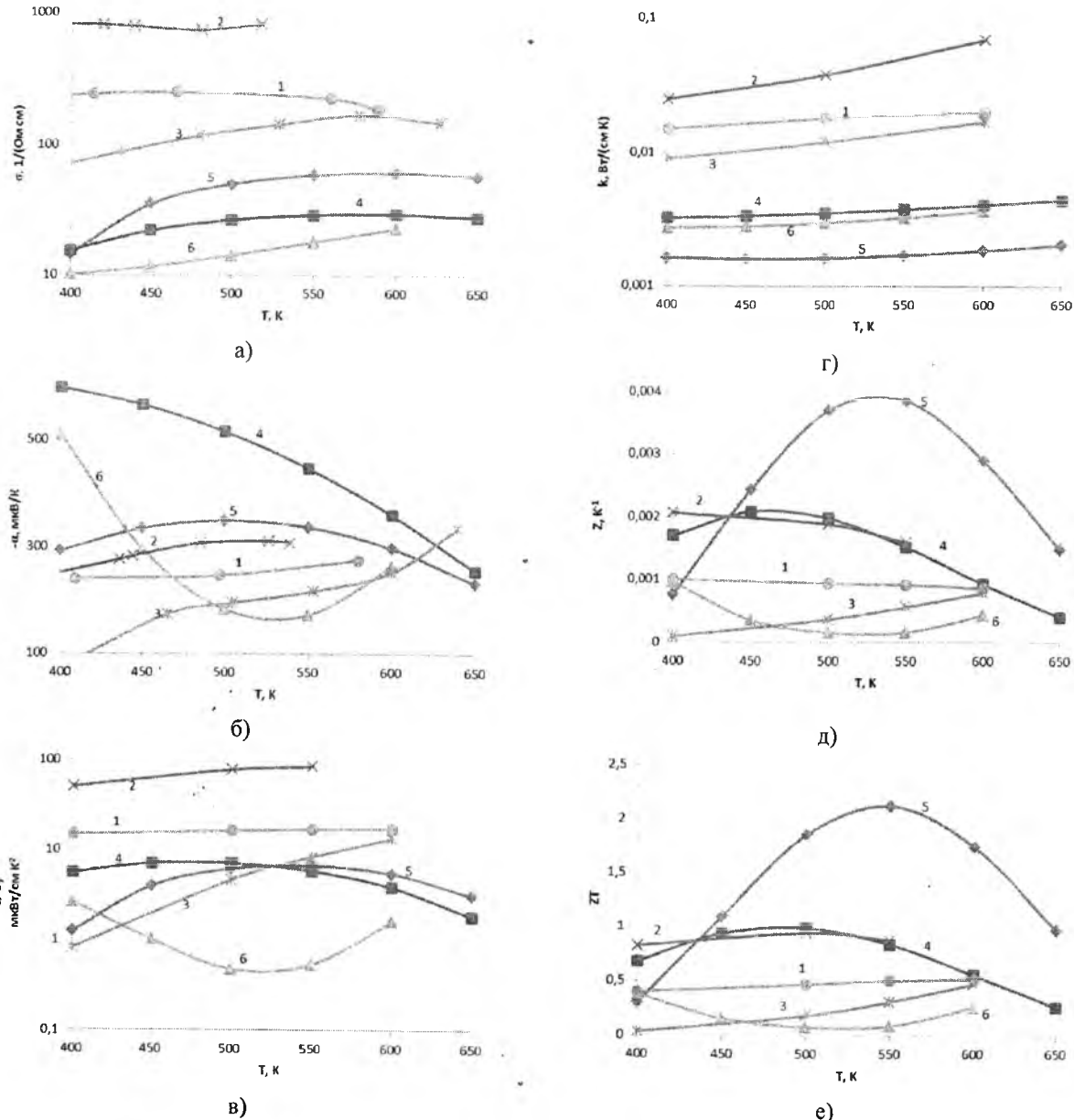


Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б), питомої термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ (в), коефіцієнта теплопровідності k (г), термоелектричної добротності Z (д), безрозмірної термоелектричної добротності ZT (е) зразків: 1 – PbTe (●), 2 – PbTe:Sb (0,3 ат.%) (×), 3 – PbTe-Sb₂Te₃ (1 мол.%) (*), 4 – Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₂₀ (■), 5 – Pb₁₈Ag₂Te₂₀ (○), 6 – PbTe-Ag₂Te (10 мол.%) (▲).

Таблиця 2

Результати холлівських досліджень при температурі $T = 26$ °C пресованих та відпалених термоелектричних зразків

Зразок	Хімічна формула	Питома електропровідність σ , (Ом см) ⁻¹	Концентрація носіїв n , см ⁻³	Рухливість μ , см ² /(В с)
12-1	PbTe	192.18	$3.43 \cdot 10^{19}$	34.98
14-15A	Pb ₁₈ Ag ₁ Sb ₁ Te ₂₀	6.18	$3.11 \cdot 10^{17}$	124.23
14-16A	Pb ₁₈ Ag ₂ Te ₂₀	57.80	$1.46 \cdot 10^{19}$	22.58
14-17A	PbTe-Ag ₂ Te (10 мол.%)	19.43	$4.90 \cdot 10^{17}$	247.75

Більш складним є питання, чому зменшення концентрації носіїв не спостерігається для зразків Pb₁₈Ag₂Te₂₀, і чому спостерігається для зразків Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₂₀. Згідно уявлень про механізми утворення сполук LAST [7], і атом стибію, і атом аргентуму повинні розміщуватись у катіонній підгратті, і при однаковій їх кількості ($N_{Sb}/N_{Ag} = 1$) електрична дія повинна бути скомпенсована, оскільки Sb_{Pb} – донор, а Ag_{Pb} – акцептор. Тобто у зразку 14-15A концентрація носіїв повинна була б бути співмірною з концентрацією носіїв у бездомішковому PbTe, а у 14-16A – зменшитись. У випадку Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₂₀ спостережувані закономірності можна пояснити, враховуючи наявність власних точкових дефектів пльомбум телуриду. Як було показано у наших попередніх роботах [3-5], n-тип бездомішкового пльомбум телуриду зумовлений вакансіями телуру, які є донорами. Ймовірно, при утворенні сполуки LAST частина атомів стибію, оскільки сурма – амфотерна домішка, заповнює наявні вакансії телуру, утворюючи акцепторний дефект Sb⁻Te. При цьому частина атомів аргентуму залишиться некомпенсованою, що додатково сприятиме зниженню концентрації електронів. Крім того, заповнюючи вакансії телуру, які ефективно розсіюють електрони, стибій сприятиме збільшенню рухливості носіїв, оскільки, як було показано у [5], дефекти заміщення значно менше розсіюють електрони ніж вакансії.

У випадку Pb₁₈Ag₂Te₂₀, зважаючи на незначну зміну концентрації носіїв, можна зробити висновок, що атоми аргентуму слабо проявляють акцепторні властивості. Оскільки розміщення аргентуму у аніонних вузлах є малоімовірним, то, зважаючи на збільшення параметра елементарної комірки у порівнянні з бездомішковим пльомбум телуридом, можна припустити, що утворюються електронейтральні комплекси типу Ag₂ локалізовані

у міжвузлових позиціях. Такі дефекти практично не впливатимуть на електронну підсистему матеріалу, але значно зменшуватимуть його теплопровідність. Крім того, додатковими центрами розсіювання фононів можуть виступати включення додаткової фази, які ідентифікуються у кількості ~ 1 мас. %. Проте, для підтвердження зроблених припущень та об'єктивних висновків необхідно проведення додаткових досліджень матеріалу даного хімічного складу.

Висновки

1. Проведено синтез матеріалів, отримано дослідні зразки та проведено X-променевої структурний і фазовий аналіз, вимірювання ефекту Холла та температурних залежностей термоелектричних властивостей PbTe, PbTe:Sb, PbTe-Sb₂Te₃, Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₂₀, Pb₁₈Ag₂Te₂₀ та PbTe-Ag₂Te.

2. Встановлено, що в області температур (450-550) К PbTe:Sb (0,3 ат.%) та Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₂₀ володіють значеннями безрозмірної термоелектричної добротності $ZT \approx 1$, а Pb₁₈Ag₂Te₂₀ – $ZT \approx 2$ в діапазоні (500-600) К. Термоелектрична ефективність інших матеріалів у досліджуваній області температур є суттєво нижчою.

3. Показано, що для PbTe:Sb високі значення термоелектричної добротності досягаються завдяки значному росту електропровідності матеріалу, внаслідок донорної дії атомів стибію, а для Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₂₀ та Pb₁₈Ag₂Te₂₀ – зменшенню коефіцієнта теплопровідності, внаслідок створення значної кількості центрів розсіювання фононів.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0115U002303).

[1] L.D. Borisova. Phys. stat. sol. (a). 53, K19 (1979).
 [2] Chr. Jaworski, J. Toboła, E.M. Levin, Kl. Schmidt-Rohr, J. Heremans, Physical Review B. 80, 125208-1 (2009).
 [3] Д.М. Фреїк, Р.О. Дзумедзей, І.В. Горічок, Л.І. Никируй, С.І. Мудрий. ФХТТ. 14(2), 390 (2013).
 [4] D.M. Freik, C.A. Kryskov, I.V. Horichok, T.S. Lyuba, O.S. Krunutsky, O.M. Rachkovsky. Journal of Thermoelectricity. 2, 42 (2013).
 [5] D.M. Freik, S.I. Mudryi, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzey, O.S. Krunutsky, T.S. Lyuba. Ukr. J. Phys. 59(7), 706 (2014).
 [6] P.-W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X.-P. Jia, G.-T. Zou. Chin.Phys.Lett., 22 (8), 2103 (2005).
 [7] K-F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G.Kanatzidis. Science, 303(5659), 818 (2004).
 [8] H. Hazama, U. Mizutani. Phys. Rev. B. 73, 115108 (2006).
 [9] E. Quarez, K.F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis. J. Am. Chem. Soc. 127, 9177 (2005).
 [10] J. Sootsman, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, M.G. Kanatzidis. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 886, 0886-F08-05 (2006).
 [11] D. Bilc, S.D. Mahanti, E. Quarez, K.F. Hsu, R. Pcionek, M.G. Kanatzidis. Phys. Rev. Lett. 93, 146403 (2004).
 [12] Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка. Фізика і хімія твердого тіла. 5(1), 173 (2004).

D.M. Freik¹, S.I. Mudriy², Ts.A. Kriskov³, I.V. Gorichok¹,
O.M. Matkivsky¹, T.O. Semko¹**Synthesis and Properties of Highly Efficient Thermoelectric Materials Based on Lead Telluride with Antimony and Silver Impurity**¹Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua³Ivan Franko Lviv National University, 6, Kyryl & Mephody Str., Lviv, 79005²Kamyanets-Podilsky State University, Ogienko Str. 61, Kamyanets-Podilsk, 32300, Ukraine, e-mail: fizkaf@ua.fm

The paper presents the results of research of X-ray diffraction and thermoelectric parameters (thermoelectric coefficient α , electrical conductivity σ and thermal conductivity coefficient k) of materials based on Lead Telluride: PbTe, PbTe:Sb, PbTe-Sb₂Te₃, Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₂₀, Pb₁₈Ag₂Te₂₀ and PbTe-Ag₂Te. Established that the highest values of thermoelectric figure of merit have samples of PbTe:Sb (0,3 at.%) and system Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₂₀, Pb₁₈Ag₂Te₂₀. For PbTe:Sb is due to a significant increase of the electrical conductivity. For the other two materials is due to a increase the thermoelectric coefficient and a significant decrease of thermal conductivity compared to pure PbTe.

Keywords: Lead telluride, doping, solid solutions, LAST, thermoelectric properties.

УДК 538.9

ISSN 1729-4428

Я.В. Зауличний¹, Ю.В. Яворський¹, В.М. Гунько², В.І. Зарко², В.Я. Ільків¹,
М.В. Карпець³, В.О. Коцюбинський⁴**Механоактивація сумішей SiO₂/γ-Fe₂O₃ та її вплив на розподіл валентних електронів**¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», вул. Політехнічна 35, Київ, 03056, Україна, yar-ura@ukr.net²Національна Академія Наук України. Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, vzarko@ukr.net³Національна Академія Наук України. Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича, вул. Крижжанівського, 3, Київ, 03680, Україна, tkarpets@ukr.net⁴Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, v_kotsyubynsky@mail.ru

Енергетичний перерозподіл Fe^{sp}d-, S^{isp} та Ор-валентних електронів за рахунок зміни масового співвідношення (20/80, 50/50, 80/20) вхідних прекурсорів SiO₂ та γ-Fe₂O₃ в сумішах досліджували, порівнюючи отримані від них рентгенівські емісійні спектри FeLα-, SiLα- та OKα-смуги та спектри порошкового, чистого оксиду заліза та чистого діоксиду кремнію. При аналізі цих смуг було виявлено схожість форми та наявність однакових елементів тонкої структури у OKα та FeLα-спектрах емісії, що свідчить про високу ступінь гібридизації Ор- та Fe3d – електронних валентних станів. Розширення OKα та FeLα-смуг емісії в низько енергетичний бік є наслідком додаткового розщеплення енергетичних Ор- та Fe3d – рівнів при збільшенні ступеня їх гібридизації в процесі механоактиваційної обробки.

Ключові слова: SiO₂, γ-Fe₂O₃, щільність стану, ультрам'яка рентгенівська спектроскопія, механоактивація, рентгеноструктурний аналіз.

Стаття поступила до редакції 10.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Активний пошук нових високодисперсних наноматеріалів з унікальними магнітними [1-4], адсорбційними [6-9], фотоелектричними [10] та електрохімічними властивостями, які зокрема застосовуються для виготовлення катодів літій-іонних джерел струму [14], використовуються як матеріал для виготовлення новітніх джерел постійного магнітного поля, тощо. До того ж такі матеріали мають бути високостабільними, зносостійкими та нетоксичними в умовах їх експлуатації. До таких матеріалів належать оксиди перехідних металів, а зокрема SiO₂ та γ-Fe₂O₃. Наявність в цих наноматеріалах великої кількості структурних каналів, порот та пор в сукупності з високим негативним зарядом кисню, який сприяє проникненню у них позитивних іонів дає підстави вважати ці матеріали перспективними для виготовлення катодів літійових джерел струму, особливо при поєднанні структурних каналів і порот в нанокompозиті SiO₂+γ-Fe₂O₃.

Оскільки зарядовий стан аніонів та катіонів є

дуже важливим фактором який впливає на процеси інтер- та деінтеркаляції іонів літію в структурні канали та пороти матеріалів катоду, то важливим є вивчення енергетичних розподілів валентних електронів в компонентах нанокompозиту. Дослідження електронної структури нанокompозитів SiO₂+Al₂O₃ [11, 12] до і після механоактивації сумішей цих компонент виявили, що внаслідок механоактивації зростає зарядовий стан іонів кисню за рахунок заселення Орл-станів електронами перенесеними від катіонів кремнію та алюмінію. При цьому було показано, що зарядова ємність літійового джерела струму (ЛДС) зростає внаслідок циклювання.

Тому метою даної роботи є з'ясування впливу механоактивації на енергетичний розподіл валентних електронів в нанокompозитах x-SiO₂+y-Fe₂O₃ в залежності від співвідношення компонент.

I. Матеріали та методи дослідження

Для отримання нанокompозитів використовували два прекурсори: кристалічний γ-Fe₂O₃ та аморфний

SiO₂. Кристалічний мезопористий γ-Fe₂O₃ з областю когерентного розсіювання (ОКР) 11 нм отриманий [14] модифікованим золь-гель методом. На першому етапі синтезу отримували ксерогель цитрату заліза шляхом змішування розчинів Fe(NO₃)₃·9H₂O та C₆H₈O₇·H₂O та наступним висушуванням колоїду в результаті чого отримувалася магнетит γ-Fe₂O₃.

Другим прекурсором служив високодисперсний аморфний кремнезем з питомою поверхнею 300 м²/г та середнім розміром частинок на питому поверхню 9 нм. Досліджуваний зразок пірогенного діоксиду кремнію синтезовано на дослідно-експериментальному заводі ІХП НАН України (м. Калуш). Сировиною для його одержання був SiCl₄, який подавали у O₂/H₂ полум'я для гідролізу/окислення і утворення наночастинок індивідуальних оксидів SiO₂.

Механічні суміші змішаних систем з різним масовим співвідношенням вхідних прекурсорів x-SiO₂+y-Fe₂O₃ синтезувалися шляхом звичайного перемішування протягом 5 хв. з наступним перемішуванням у металевому реакторі діаметром 25 мм, з використанням однієї металевої кулі діаметром 10 мм, механічного вібратора «Ardenne» з частотою 50 Гц протягом 3 с, тоді, як механоактивовані системи x-SiO₂+y-Fe₂O₃ синтезували там же протягом 5 хв.

Масові співвідношення були перераховані в атомний склад елементів у вихідних прекурсорах SiO₂, α-Fe₂O₃ і у простих та механоактивованих сумішах x-SiO₂+y-Fe₂O₃ з різними масовими співвідношеннями, табл. 1.

Рентгеноструктурне дослідження проводилося на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Дослідження проводилося в монохроматичному Cu K_α-випромінюванні. На дифрагованому пучку встановлено монокристал графіту в якості монохроматора. отримали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ 10 - 90°. Крок сканування становив 0,05°, час експозиції в точці 3 - 7 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових Powder Cell 2.4 Кристалічність зразків визначали шляхом нормування інтегральної інтенсивності аморфного гало в досліджуваному зразку на інтенсивність відповідного аморфного гало в повністю аморфному зразку. Поділ ефектів розширення дифракційних максимумів пов'язаних з розмірами областей когерентного розсіювання (ОКР) і напругами II роду здійснювали в наближенні Хола-Вільямса (Hall-Williamson).

Рентгено-фазовий аналіз (РФА) показав, що фазовий склад вихідного прекурсора оксиду заліза після механоактивації супроводжується зростанням лише на 0,64 % вмісту γ-Fe₂O₃ за рахунок зменшення на таку величину α-Fe₂O₃. Проте, ця зміна істотного впливу на електронну структуру у механоактивованих сумішах з різним співвідношенням прекурсорів не має. При аналізі результатів РФА було виявлено, що механоактивація чистого γ-Fe₂O₃ приводила до зменшення ОКР від 11 нм до 9 нм, тоді як при механоактивації суміші 0,2 SiO₂+0,8γ-Fe₂O₃ ОКР зменшувалася від 12 до 11 нм, а збільшення вмісту SiO₂ до 50 % і 80 % привело до збільшення ОКР від

9 нм до 10 нм та від 10 до 12 нм відповідно табл. 2.

Рентгенівські емісійні спектри атомів дослідних зразків x-SiO₂+y-Fe₂O₃ одержували методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії [4] при первинному збудженні спектрів променем електронів з енергією 5 кеВ та інтенсивністю 5×10¹⁷ електронів·см⁻² (ел·см⁻²) для ОК_α-смуги, 7 кеВ та інтенсивністю 7,0×10¹⁷ електронів·см⁻² для FeL_α-смуги, та 4 кеВ та інтенсивністю 2,0×10¹⁷ електронів·см⁻² для SiL_α за допомогою рентгенівського спектрометра-монохроматора РСМ - 500. Вибрані режими збудження не приводять до утворення в досліджуваному матеріалі радіаційних дефектів.

Залишковий тиск в рентгенівській трубці та об'ємі спектрометра складав 2,67×10⁻⁴ Н·м⁻². Для запобігання термодесорбції кисню, а також спікання наночастинок SiO₂, γ-Fe₂O₃ під час проведення вимірювань, дослідні зразки суміші оксиду заліза та діоксиду кремнію втирали у витравлену і промиту етиловим спиртом грань мідного аноду, який охолоджувався проточною водою.

Для того, щоб переконатись у відсутності накладання на ОК_α смугу зразка ОК_α-спектру від CuO, таким же способом очищали сусідню із зразком грань і на ній вимірювали інтенсивність рентгенівських квантів в області енергії hu = 510 ÷ 535 еВ, яка відповідає ОК_α смугі сумішей. Ці вимірювання до і після дослідження зразків показали, що інтенсивність квантів генерованих мідним анодом в зазначеному інтервалі енергії не перевищувала рівень інтенсивності фону. Для покращення достовірності результатів брали ОК_α смуги емісії 4-8-го записів.

Всі вимірювання проводили з допомогою покритих золотом дифракційних ґраток з періодом 600 мм⁻¹ для ОК_α та FeL_α смуг і 200 мм⁻¹ для SiL_α

смуг та з використанням дзеркала з радіусом кривизни 6 м та дзеркала кривизною 2 м відповідно. В даному випадку фільтруюче дзеркало кривизною 6 м було покрито золотом, а дзеркало кривизною 2 м покрито полістеролом для відсіювання лінії СК_α. При ширині щілин 10 мкм апаратурні спотворення, виміряні по зіставленню теоретичної і вимірної ширин TiL₁-лінії при ½ I_{макс} в області дожин хвиль λ = 31 Å не перевищували 0,2 еВ, що в перерахунку на довжину хвилі λ = 23,6 Å, де знаходиться ОК_α смуга, становить 0,3 еВ. Рентгенівські кванти реєструвались за допомогою вторинного електронного помножувача з первинним фотокатодом із напиленого CsJ.

II. Результати досліджень

Для того щоб визначити вплив механоактивації на розподіл валентних електронів кисню, заліза та кремнію, необхідно визначити області енергій в ОК_α, SiL_α та FeL_α які відображають, де зосереджуються Ор-, Si sd- та Fe sd - валентні електрони. Аналіз робіт [11-13] присвячених розподілу електронів у валентній зоні SiO₂ відомо, що високоенергетична смуга ОК_α описує незв'язуючі електронні стани заселені перенесеними від кремнію на кисень електронами, а нижня підсмуга відповідає ковалентнозв'язуючим станам SiO₂. Для визначення енергетичних діапазонів відображення в спектрах ОК_α- та FeL_α-смуг Ор-, та Fe sd-електронних станів, проаналізуємо енергетичний розподіл електронів валентної зони γ-Fe₂O₃, шляхом суміщення в єдиній енергетичній шкалі ОК_α та FeL_α - смуг та розрахунків парціальних щільностей стану [15] за даними про енергії зв'язку O1s-, Fe2p_{3/2}- та Si2p-електронів рис. 1.

Масовий та атомний склад сумішей SiO₂ та Fe₂O₃

Масов	Атомний склад сумішей				
	Si	O(Si)	Fe	O(Fe)	O(сумарне)
SiO ₂	0,333333	0,666666	-	-	0,666666
Fe ₂ O ₃	-	-	0,400000	0,600000	0,600000
20SiO ₂ /80Fe ₂ O ₃	0,133067	0,266134	0,240320	0,360480	0,626613
50SiO ₂ /50Fe ₂ O ₃	0,242204	0,484408	0,109355	0,164033	0,648441
80SiO ₂ /20Fe ₂ O ₃	0,304675	0,609349	0,034390	0,051585	0,660935

Таблиця 1

Фазовий склад, розміри ОКР (D) та зміна ОКР (ΔD) в зразках SiO₂ + γ-Fe₂O₃ в залежності від масового співвідношення вхідних прекурсорів

Зразок	Фазовий склад, %	D, нм	ΔD, нм
γ-Fe ₂ O ₃	γ-Fe ₂ O ₃ - 96.5	11	2
	α-Fe ₂ O ₃ - 3.5		
γ-Fe ₂ O ₃ MXA	γ-Fe ₂ O ₃ - 95.86	9	2
	α-Fe ₂ O ₃ - 4.14		
Si20/Fe80	γ-Fe ₂ O ₃ - ~100	12	1
Si20/Fe80 MXA	γ-Fe ₂ O ₃ - ~100	11	
Si50/Fe50	γ-Fe ₂ O ₃ - ~100	9	-1
Si50/Fe50 MXA	γ-Fe ₂ O ₃ - ~100	10	
Si80/Fe20	γ-Fe ₂ O ₃ - ~100	10	-2
Si80/Fe20 MXA	γ-Fe ₂ O ₃ - ~100	12	

Таблиця 2

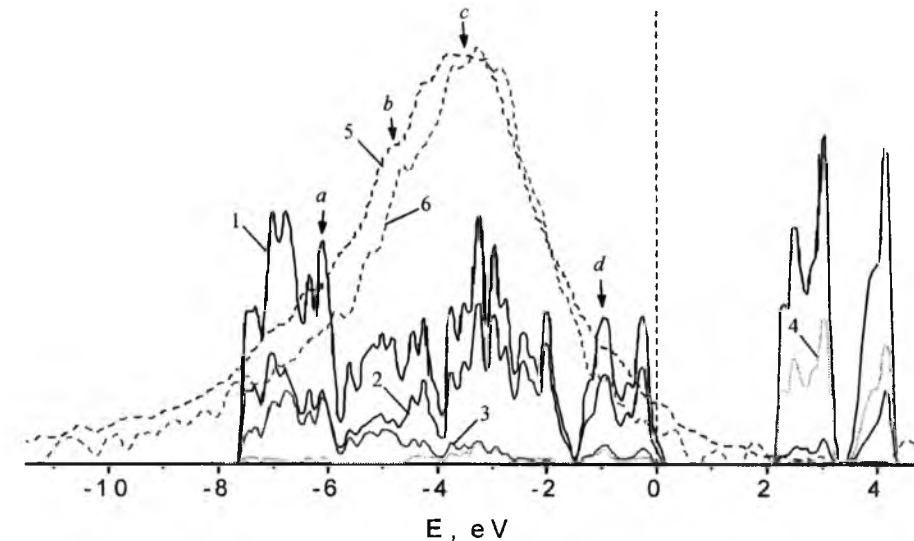


Рис. 1. Порівняння FeL_α та ОК_α- смуг з даними теоретичного розрахунку парціальної щільності станів. Суцільні лінії – щільність станів: 1 – повна щільність станів, 2 - O 2p, 3 - Fe 3d зі спіном вниз, 4 - Fe 3d зі спіном вверх; штриховані лінії: 5 - ОК_α- смуга, 6 - FeL_α- смуга.

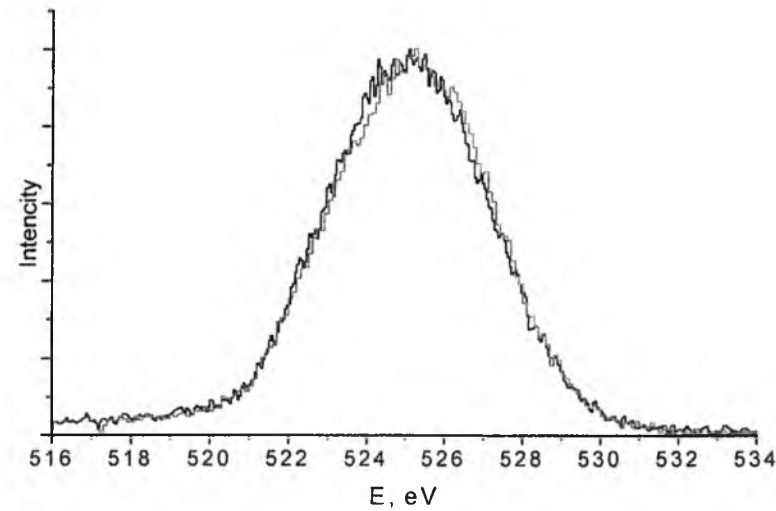


Рис. 2. Порівняння ОК α - спектрів отриманих від чистого (сірий) та механоактивованого γ -Fe₂O₃(чорний).

За нуль взято стелю валентної зони. З цього порівняння видно, що слабо виражені особливості ОК α знаходяться в тих енергетичних діапазонах, що і в особливості Ван-Хова в щільностях Ор- та Fe 3d-станів.

Порівняння FeL α та ОК α - смуг вказує на дуже подібну їх форму, в тому числі в низькоенергетичній області, яка відповідає високій щільності Fe 3d-станів зі спіном вниз та Ор-станів (підсмуга «а» рис. 1), розподіл яких за формою ідентичний розподілу Fe 3d- станів. Ці гібридизовані стани чітко відображаються особливостями «а» тонкої структури FeL α та ОК α - смуг. При цьому слід відзначити, що інтенсивність під смуги «а» в ОК α більша від такої у спектрі L α -смуги, що відповідає більшій щільності тут розрахованих Ор-станів в порівнянні з Fe 3d-станами. Так само поблизу стелі валентної зони інтенсивність особливості «d» у ОК α - смуги більша ніж у FeL α -смуги бо щільність Ор-станів за розрахунками тут теж більша.

Порівняння ОК α -смуг (рис. 2) γ -Fe₂O₃ до і після механоактивації не виявило серйозних відмінностей у формі. Проте в результаті механоактивації положення низькоенергетичних та високоенергетичних контурів ОК α -смуги змістилося в сторону низьких енергій на 0,3 еВ, хоча положення піка і центру ваги залишилося незмінним. Це є наслідком розриву [16-18] іонно-ковалентних зв'язків під час подрібнення наночастинок, яке спостерігається при механоактивації (табл. 2), про, що свідчить зменшення області когерентного розсіювання.

Аналізуючи ОК α - смуги (рис. 3, А) сумішей x -SiO₂+ y -Fe₂O₃ із різним масовим та атомним складом (табл. 1), було виявлено поступовий перехід від широкої ОК α - смуги притаманній γ -Fe₂O₃ до ОК α - смуги із добре вираженим додатковим піком «а» в низькоенергетичній області притаманній ОК α - смугі SiO₂. При збільшенні вмісту SiO₂ в звичайній суміші високоенергетичний максимум «b» зміщується в високоенергетичний бік звужуючись в

низькоенергетичній вітці, що відповідає привалюючому вкладу SiO₂ у вихідній суміші. При цьому вміст SiO₂ 20 мас. % приводить до зміщення усього короткохвильового контуру на 0,3 - 0,6 еВ в сторону низьких енергій, збільшення вмісту SiO₂ до 50 мас. % приводить до зміщення короткохвильового контуру в сторону високих енергій на 0,2 - 0,9 еВ із максималальним значенням в припіковій області, подальше збільшення вмісту SiO₂ до 80 мас. % не супроводжується зміщенням всього на 0,2 еВ ОК α -смуги в короткохвильову область, відносно ОК α -смуги зразка зі вмістом SiO₂ 50 мас. %. При цьому слід відмітити, що при вмісті γ -Fe₂O₃ 80 мас. %, зміщення відбулося у сторону низьких енергій, а не як у двох інших випадках у сторону високих енергій, це свідчить про те, що ця зміна не може бути тільки привілюючим вкладом від ОК α - смуги SiO₂.

В довгохвильовій області поблизу основи ОК α -смуги спостерігалось розширення лінії у сторону низьких енергій, хоча зміщення припікової частини низькоенергетичної частини спектру відбувалося в короткохвильову сторону. Максимальне зміщення в сторону високих енергій становить 1,8 еВ при мінімальному вмісті γ -Fe₂O₃ 20 мас. %, це зміщення зменшується до значення 1,2 та 0,5 еВ при збільшенні вмісту заліза до 50 та 80 мас.% відповідно.

Порівняння зміщень ОК α - смуг (рис. 3, В) активованих сумішей в залежності від співвідношення компонент показали, що зміщення у високоенергетичних контурах ОК α - смуги у механоактивованих зразках приблизно такі ж самі як і у звичайних сумішах. В той же час низькоенергетичні контури ОК α -смуг механоактивованих наноконкомпозитів зсуваються в короткохвильовий бік значно менше (табл. 3.), а саме при вмісті SiO₂ 80 мас. % зміщення становить 1,5 еВ, що на 0,3 еВ менше ніж у простій суміші. При вмісті SiO₂ 50 мас. % зміщення майже ідентичні, а при вмісті SiO₂ 20 мас.% низько енергетичний контур навпаки зміщується більше у сторону низьких

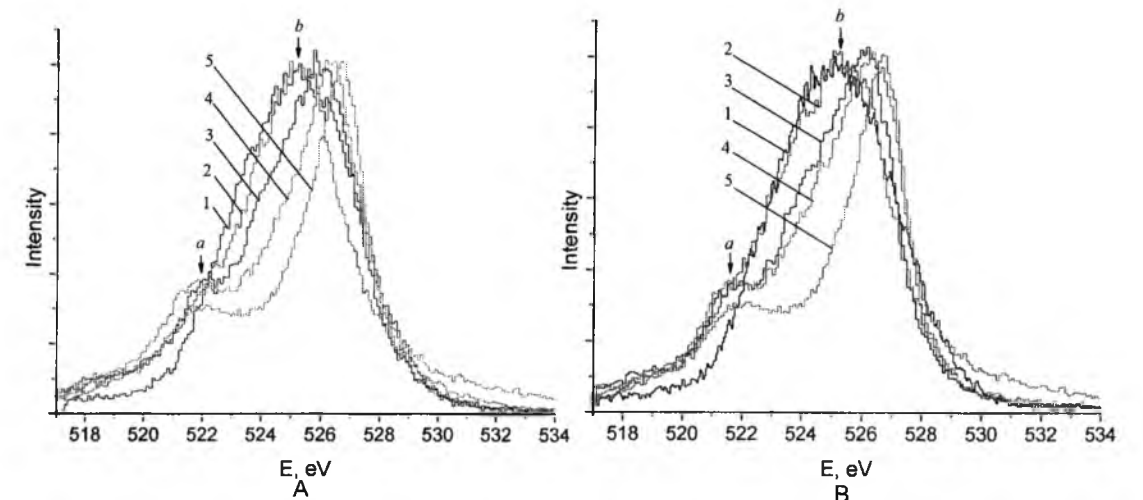


Рис. 3. Порівняння ОК α - смуг в залежності від масового співвідношення: А – ОК α -спектри сумішей, В – ОК α -спектри механоактивованих сумішей. 1 - Fe₂O₃, 2 - 20SiO₂+ 80Fe₂O₃, 3 - 50SiO₂+ 50Fe₂O₃, 4 - 80SiO₂+ 20Fe₂O₃, 5 - SiO₂.

Таблиця 3
Залежність відмінностей у зміщеннях контурів ОК α - смуг сумішей x -SiO₂+ y -Fe₂O₃ відносно ОК α - смуги γ -Fe₂O₃ від складу до і після механоактивації.

Склад сумішей	Суміш		Механоактивована суміш	
	ΔE низькоенергетичної області, еВ	ΔE високоенергетичної області, еВ	ΔE низькоенергетичної області, еВ	ΔE високоенергетичної області, еВ
Fe ₂ O ₃	0	0	0,4	0,2
SiO ₂	2,4	0,2 - 1,4	-	-
0,8 Fe ₂ O ₃ +0,2 SiO ₂	0,2 - 0,5;	0,3 - 0,6	0,2 - 0,9	0,2 - 0,7
0,5 Fe ₂ O ₃ +0,5 SiO ₂	1,2	0,2 - 0,9	1,2	0,2 - 0,9
0,2 Fe ₂ O ₃ +0,8 SiO ₂	1,8	0,2 - 1,1	1,5	0,2 - 1

енергій. Це вказує на те, що при механоактивації відбувається перерозподіл Ор- електронних станів, який залежить від співвідношення компонент в наноконкомпозиті.

Для з'ясування впливу механоактивації на такий перерозподіл розглянемо порівняння в єдиній енергетичній шкалі ОК α -спектрів сумішей до і після механоактивації. З цього порівняння видно, що після механоактивації суміші 0,2 SiO₂+ 0,8 Fe₂O₃ низькоенергетичний контур ОК α -смуги зміщується в довгохвильовий бік на (0,2 ÷ 0,6) еВ, тоді як високоенергетичний контур зміщується в короткохвильовий бік на 0,4 еВ. При збільшенні SiO₂ до 50 мас. % ОК α -смуга стає подібною до такої в чистому SiO₂ і її форма після механоактивації залишається практично не змінною за винятком розширення в низько енергетичний бік підсмуги «а» (рис. 4) в довгохвильову сторону на 0,3 еВ. Подальше збільшення вмісту SiO₂ до 80 мас. % внаслідок механоактивації суміші приводить до розширення в низько енергетичний бік підсмуги «b» (рис. 4) лише за рахунок зміщення його довгохвильового контуру на 0,2 - 0,6 еВ. В той же час порівняння SiL α -смуг усіх сумішей до і після механоактивації істотних змін їх форми і енергетичного положення не виявлено, якщо не брати до уваги незначне звуження

максимуму «b» (рис. 5) на 0,2 еВ, яке близьке до похибки експерименту.

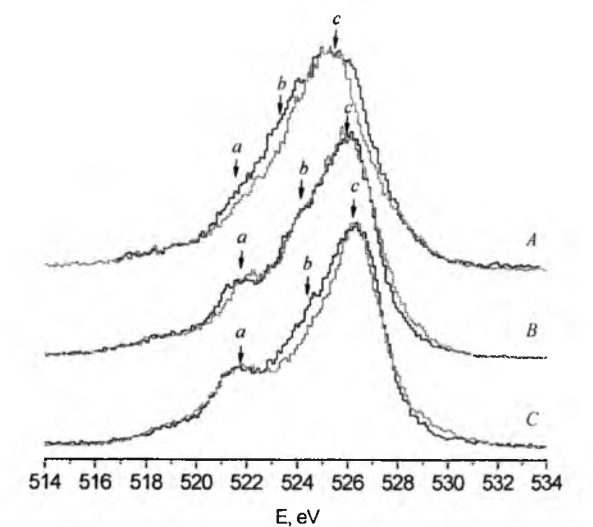


Рис. 4. Зміщення контурів ОК α - смуг внаслідок механоактивації сумішей: А – 0,2 SiO₂+0,8 Fe₂O₃, В – 0,5 SiO₂+0,5 Fe₂O₃, С – 0,8 SiO₂+0,2 Fe₂O₃, сіра лінія ОК α - смуга суміші, чорна ОК α - смуга механоактивованої суміші.

Для з'ясування причини зміни ширин ОКа-смуг внаслідок механоактивації розглянемо порівняння

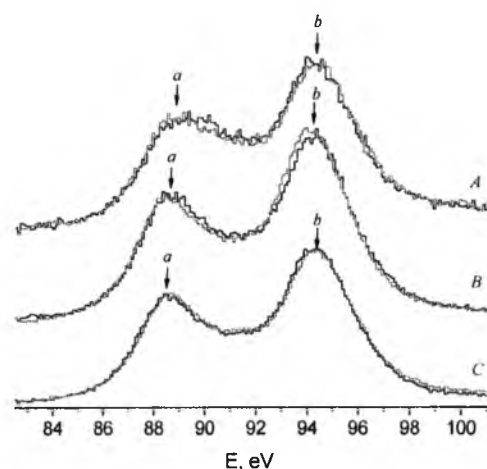


Рис. 5. Зміщення контурів SiLa- смуг внаслідок механоактивації сумішей: A – $0,2 \text{ SiO}_2 + 0,8 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, B – $0,5 \text{ SiO}_2 + 0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, C – $0,8 \text{ SiO}_2 + 0,2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, сіра лінія SiLa - смуга суміші, чорна SiLa – смуга механоактивованої суміші.

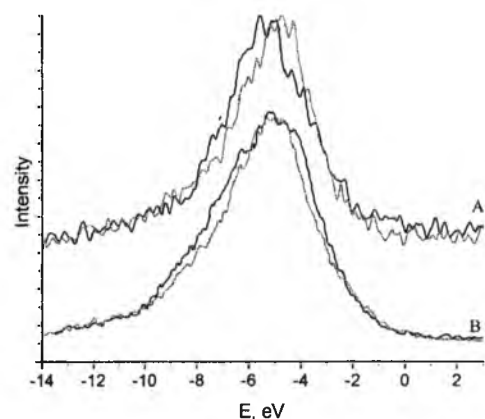


Рис. 6. Порівняння сумішених A - FeLa- та B - OKa-смуг в єдиній енергетичній шкалі. Сіра лінія - суміш, чорна лінія – механоактивована суміш.

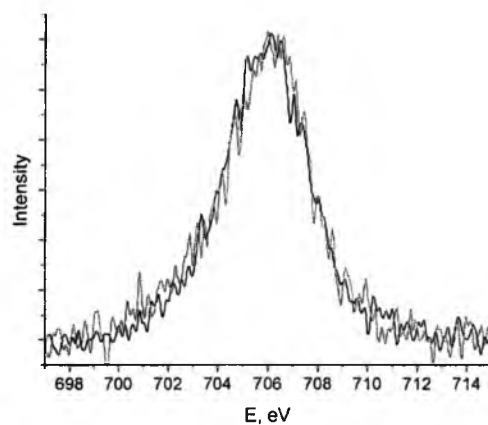


Рис. 7. Порівняння сумішених FeLa-смуг простої (сіра лінія) та механоактивованої (чорна лінія) суміші $0,5 \text{ SiO}_2 + 0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$.

FeLa- та OKa-смуг в єдиній енергетичній шкалі (рис. 6), отриманих до і після механоактивації суміші $0,2 \text{ SiO}_2 + 0,8 \text{ Fe}_2\text{O}_3$. З нього видно, що низько енергетичне розширення обох смуг внаслідок механоактивації відбувається в одному діапазоні енергій ($-9 \div -5$) eV. При цьому на відміну від OKa-смуги FeLa-смуга звужується в високоенергетичній області ($-5 \div -3,4$) eV на $0,2 - 0,7$ eV. Це може бути причиною розширення OKa-смуги в цій же області на $0,2 - 0,4$ eV за рахунок додаткового переносу електронів від заліза до кисню під час механоактивації із електронних станів, що зосереджені поблизу стелі валентної зони. Розширення смуг в низько енергетичній області очевидно зв'язано з додатковим розщепленням рівнів Fe3d та Op станів внаслідок підвищення ступеня гібридизації при високих локальних температурах та тисках в процесі механоактивації. Незмінність при цьому SiLa спектрів вказує на те, що діоксин кремнію при механоактивації може грати лише роль каталізатора міжатомної взаємодії між наночастинками $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Вище було згадано, що механоактивація суміші $0,5 \text{ SiO}_2 + 0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ не спричиняє відмінностей в OKa- та SiLa спектрах. Тому розглянемо порівняння FeLa-смуг до і після механоактивації (рис. 7). З цього порівняння видно, що FeLa-смуги таких сумішей до і після механоактивації виявились ідентичними. Тобто, механоактивація суміші $0,5 \text{ SiO}_2 + 0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ не приводить до змін у всіх трьох смугах, це свідчить про невдалий механоактиваційний синтез суміші.

У суміші з масою співвідношенням компонент $0,8 \text{ SiO}_2 + 0,2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ вміст атомів заліза в порівнянні з вмістом атомів кремнію і кисню є дуже малий і становить 3,4390 атомних % (табл. 1.). Статистика і інтенсивність FeLa-смуги при такому вмісті Fe_2O_3 є непридатною для аналізу порівняння FeLa-смуг до і після механоактивації. В той же час внаслідок механоактивації цієї суміші зміна OKa-смуги в низько енергетичній вітці максимуму «b» подібна до зміни, яка відбувалася при механоактивації суміші $0,2 \text{ SiO}_2 + 0,8 \text{ Fe}_2\text{O}_3$. Тому можна припустити, що енергетичний перерозподіл Op-електронів при механоактивації суміші може бути аналогічний до перозділу описаного для суміші $0,2 \text{ SiO}_2 + 0,8 \text{ Fe}_2\text{O}_3$.

Висновки

Схожість форми та наявність однакових елементів тонкої структури у OKa та FeLa-спектрах емісії свідчить про високу ступінь гібридизації Op- та Fe3d – електронних валентних станів.

Розширення OKa та FeLa-смуг емісії в низько енергетичній бік є наслідком додаткового розщеплення енергетичних Op- та Fe3d – рівнів при збільшенні ступеня їх гібридизації в процесі механоактиваційної обробки.

Зауличний Я.В. - д. ф.-м. н., професор, завідувач кафедри Матеріалознавства та термічної обробки;

Яворський Ю.В. - м. н. с., аспірант кафедри Матеріалознавства та термічної обробки;
Гунько В.М. - д. х.н., професор, завідувач відділу аморфних та структурно впорядкованих оксидів;
Зарко В.І. - к. х.н., старший науковий співробітник;

Ільків В.Я. - м. н. с., асистент кафедри Матеріалознавства та термічної обробки;
Карпець М.В. - д. ф.-м. н., професор, провідний науковий співробітник;
Коцюбинський В.О. - д. ф.-м. н., професор, викладач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков, Успехи химии 74(6), 539 (2005).
- [2] X. Zeng, Z.Wang, Y. Liu, M. Ji., Appl. Phys. A80, 581 (2005).
- [3] M.V. Reddy, Ting Yu, Chong-Haur Sow, Ze Xiang Shen, Chwee Teck Lim, G.V. Subba Rao, B.V.R., Adv. Funct. Mater. 17, 2792 (2007).
- [4] Seung-Jun Leea, Jong-Ryul Jeongb, Sung-Chul Shinb, Jin-Chul Kimc, Jong-Duk Kim, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 282, 147 (2004).
- [5] Rollmann G., Rohrbach A., Entel P. and Hafner J., Phys. RevB. 69(12), 128 (2004).
- [6] D.A. Donatti, A. Iban~ez Ruiz, D.R. Vollet, Journal of Non-Crystalline Solids 351, 1226 (2005).
- [7] L. Esquivias, J. Zarzycki, in: J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich (Eds.), Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics (Wiley, New York, 1988).
- [8] B. Gilbert, B.H. Frazer, F. Naab, J. Fournelle, American Mineralogist 88, 763 (2003).
- [9] А.С. Шулаков, А. П. Брайко, С. В. Букин, В. Е. Дрозд, Физика твердого тела 10(46), 186 (2004).
- [10] В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, В.Н. Красильников, М.Ю. Янченко, Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков, Физика твердого тела 52(2), 257 (2010).
- [11] 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).
- [12] Ya.V. Zaulychnyy, V.Ya Ilkiv, V.I. Zarko, M.V. Karpetz, M.V. Pereginiaik, S.S. Petrovska, V.M. Gun'ko, Chem. Phys. Technol. Surf. 5, 136 (2014).
- [13] Laurence A.J. Garvie, Peter Rez, Jose R. Alvarez, Peter R. Buseck, Alan J. Craven, and Rik Brydson, American Mineralogist 85, 732 (2000).
- [14] В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, К.Б. Остафійчук, Н.І. Нагірна, І.В. Урубков, Фізика і хімія твердого тіла 10(3), 565 (2009).
- [15] Yuzheng Guo, Stewart J Clark, John Robertson, J. Phys.: Condens. Matter 24, 8 (2012).
- [16] Я. В. Зауличний, О. О. Фоя, В. М. Гунько, В. І. Зарко, І. Ф. Миронюк, Т. В. Гергель, В. Л. Челядин, Фізика і хімія твердого тіла 9(4), 767 (2008).
- [17] Я. В. Зауличний, О. О. Фоя, В. Л. Бекенев, В. І. Зарко, М. Гунько, М. В. Карпець, Фізика і хімія твердого тіла 11(1), 113 (2010).
- [18] Ya.V. Zaulychnyy, O.O. Foya, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, I.F. Myronyuk, T.V. Gergel, V.L. Chelyadyn, Physics and Chemistry of solid state 9(4), 767 (2008).

Ya.V. Zaulychnyy¹, Y.V. Yavorskyi¹, V.M. Gun'ko², V.I. Zarko², V.Ya. Ilkiv¹,
M.V. Karpetz³, V.O. Kotsyubynsky⁴

Mechanical Activation of Mixtures $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and its Impact on the Distribution of Valence Electrons

¹Physical Engineering Faculty, National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnical Institute", 35 Politekhnicna Str., Kyiv 03056, Ukraine, yar-vra@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 Krzhizhanivsky Str., Kyiv 03680, Ukraine

⁴Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, v_kotsyubynsky@mail.ru

Crystalline and electronic structures of $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixtures have been analyzed using X-ray diffraction (XRD) and ultra-soft X-ray emission spectroscopy (USXES). The energy redistribution of Fespd, Sisp and Op valence electrons due to changes in the mass ratio ($0,2 \text{ SiO}_2 + 0,8 \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $0,5 \text{ SiO}_2 + 0,5 \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $0,8 \text{ SiO}_2 + 0,2 \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) of SiO_2 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the mixtures has been studied. The FeLa, SiLa and OKa ultra-soft X-ray emission spectra of $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixtures were compared with those of individual iron oxide and silica powders. In analyzing these bands were detected shape similarity and the presence of identical elements of fine structure in OKa and FeLa-emission spectra, it shows a high degree of hybridization and Op-Fe3d - electronic valence states. Expansion OKa and FeLa-emission bands in the low energy side is the result of additional splitting energy Op- and Fe3d - levels with increasing degree of hybridization in the mehanoaktyvatsiynoi processing.

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

ISSN 1729-4428

О.М. Матківський

Термоелектричний плюмбум телурид із нановключеннями ZnO

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: o.matkivsky@opora.org.ua

Проведено X-дифрактометричні структурні дослідження та вимірювання коефіцієнта Зеебека (S), питомої електропровідності (σ) і теплопровідності (χ) для плюмбум телуриду із нановключеннями ZnO. Обчислені значення питомої термоелектричної потужності ($S^2\sigma$) і термоелектричної добротності (ZT). Встановлено, що додавання нанодисперсного порошку ZnO діаметром зерен (40-60) нм до PbTe зменшує теплопровідність матеріалу, а при 0,5 мас.% ZnO до плюмбум телуриду спостерігається зростання термоелектричної добротності до $ZT \approx 1,3$.

Ключові слова: плюмбум телурид, композит, нановключення, нанодисперсний оксид цинку, термоелектричні властивості.

Стаття поступила до редакції 05.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

У зв'язку із колосальною нестачею енергоносіїв і потребою отримання ефективних відновлюваних джерел енергії, важливе місце у цій галузі займає термоелектрика.

Термоелектрична добротність (ZT) – параметр, який характеризує ефективність термоелектричного матеріалу і визначається співвідношенням [1]

$$ZT = \left(\frac{S^2\sigma}{\chi} \right) T, \quad (1)$$

Одним із методів підвищення термоелектричної добротності ZT є зменшення теплопровідності. При цьому потрібно врахувати взаємозв'язок між коефіцієнтом Зеебека (S) і питомою електропровідністю (σ), адже з ростом провідності – термо-ЕРС зменшується [2]. Передбачається, що для досягнення такого результату, потрібне використання просторово-неоднорідних матеріалів з неоднорідностями, розміри яких порівнянні з характерними довжинами хвиль електронів або фононів, тобто лежать в нанометровому діапазоні [3].

Плюмбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній області температур (500–850) К.

В матеріалознавстві, оксид цинку класифікується як напівпровідник II-VI групи, чия ковалентність знаходиться на грані між іонними і ковалентними

напівпровідниками. Ширина забороненої зони складає 3,37 еВ, володіє високою енергією зв'язку (60 меВ) і високою термічною і механічною стабільністю при кімнатній температурі, що робить його перспективним для потенційного використання в електроніці, оптоелектроніці та лазерній техніці [4,5].

Оксид цинку є багатофункціональним матеріалом, з унікальними фізичними і хімічними властивостями, такими як висока хімічна стійкість, високий електрохімічний коефіцієнт зв'язку, широкий спектр випромінювання і високою світлостійкістю [6,7].

Завданням даної роботи є дослідження структурних і термоелектричних властивостей термоелектричного композиту PbTe із нановключеннями ZnO.

I. Методика експерименту

Синтез PbTe проводили методом сплавлювання у кварцових ампулах вакуумованих до тиску $2 \cdot 10^{-4}$ Па. У якості вихідних компонентів використовували очищені компоненти Pb, Te. Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці та виділивши фракції розміру (0,05 - 0,5) мм, перемішували на протязі 2-ох годин із нанодисперсним порошком ZnO, діаметр зерен якого (40-60) нм. Отриманий матеріал пресували під тиском 0,5 ГПа. Для вимірювання коефіцієнта Зеебека і питомої електропровідності

виготовлялися зразки циліндричної форми з $d = 5$ мм та $h \approx 8$ мм, а для вимірювання теплопровідності виготовлялися зразки циліндричної форми із $d=8$ мм і $h=9$ мм. Виготовлені зразки піддавали відпалу на повітрі при температурі $T = 500$ К на протязі 5 год.

Для x-дифракційних досліджень із наданих об'ємних зразків були приготівлені порошкові зразки шляхом обережного розтирання в агатовій ступці. Порошок зразку наносився рівномірним шаром на спеціальну аморфну плівку для рентгенівських експериментів на проходження за допомогою аморфного клею та фіксувався другою плівкою у кюветі та забезпечували проходження x-променів.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма „STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье, методом на проходження (CuK α_1 -випромінювання; увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна; $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів $10.000 \leq 2\theta \leq 125.185$ з кроком $0.015^\circ 2\theta$; крок детектора $0.480^\circ 2\theta$, час сканування в кроці 100-230 с, температура при зйомці $T = (297,6 \pm 0.3)$ К, $U = 40$ кВ, $J = 35$ мА). Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначено шляхом логарифмічного відношення інтенсивності первинного променя до інтенсивності первинного променя після проходження крізь фоновий та робочий зразки. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) та NIST SRM 676 (Al $_2$ O $_3$).

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

Коефіцієнт Зеебека (S) і питому електропровідність σ визначали за стандартною методикою на установці вигляд якої представлено на рис. 1 (в,г), а схема – на рис. 1 (а,б). Зразок (1) затискається двома мідними стержнями (2, 3) поміщеними у піч U_1 , яка нагріває зразок до заданої температури вимірювання. На один з мідних стержнів намотано піч U_2 для створення градієнту температури (≈ 10 К) на зразку. Вимірювання температури проводили двома ХА-термопарами поміщеними в отвори висверлені у зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги U_3 . При цьому, одна з віток кожної термопари використовувалась як струмовід.

Рис. 1. Загальний вигляд установи для вимірювання коефіцієнта Зеебека (S) та питомої електропровідності σ (а), вимірювальна комірка (б),

кріплення зразка в установці (в).

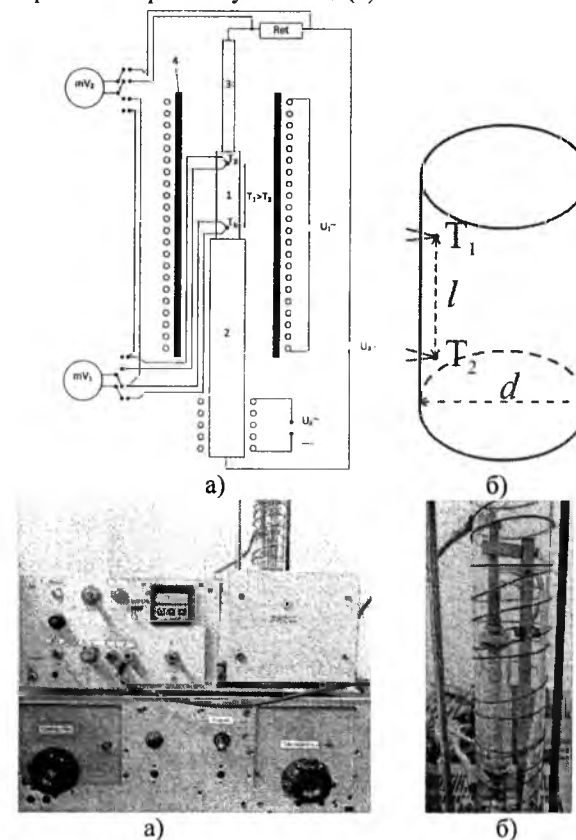


Рис. 1. Схема установки (а) та зразка (б), а також загальний вигляд установи для вимірювання коефіцієнта Зеебека і питомої електропровідності σ (в) і вимірювальної комірки (г): 1 – зразок; 2, 3 – мідні стержні; 4 – кварцова трубка.

$$S = \frac{U_{\text{ерс}}}{(T_2 - T_1)}, \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{U_{\text{ет}} \cdot l}{U_{\text{зр}} \cdot R_{\text{ет}} \cdot S}, \quad (3)$$

Де, $U_{\text{зр}}$ – спад напруги на зразку,

$R_{\text{ет}}$ – опір еталонного резистора,

S – площа поперечного перерізу зразка,

l – відстань між термопарами,

$U_{\text{ерс}}$ – термо-ЕРС

T_1, T_2 – температури кінців зразка.

Теплопровідність зразків визначали методом радіального теплового потоку (рис.2) [7]. Для реалізації даного методу уздовж осі циліндричного зразка поміщається нагрівач, що створює градієнт температури в радіальному напрямку. Останній вимірюється двома термопарами, розташованими вздовж радіуса. Теплопровідність обчислюється за формулою:

$$\chi = q \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right) \frac{1}{2\pi(T_1 - T_2)}, \quad (4)$$

де q – електрична потужність на одиницю довжини нагрівача; r – відстань від центра зразка до термопари; T – температура в цій точці.

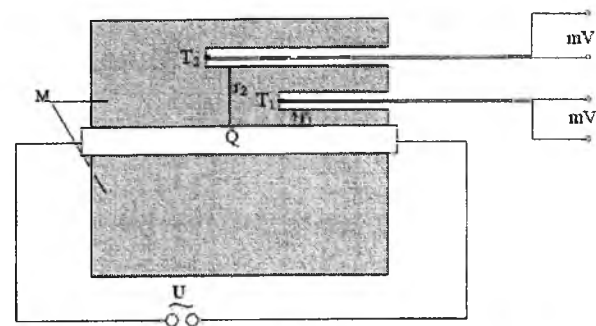


Рис. 2. Схема (а), а також загальний вигляд установки (б) та виміральної комірки (в) для вимірювання теплопровідності з використанням радіального теплового потоку: М – зразок; Q – нагрівник; T_1 і T_2 – температури взірця на відстані r_1 та r_2 від осі.

II. Результати експериментальних досліджень

Таблиця 1. Результати проведених х-дифрактометричного аналізу фазових досліджень синтезованих матеріалів представлені на рис. 3 та рис. 4.

Опис зразка	Основна фаза	Вміст τ (mass %)	Параметр елементарної комірки a , Å	Додаткова фаза, вміст (mass %)
PbTe	СТ NaCl	100	6.4591(3)	-
PbTe+ZnO (0,5%)	ПГ $Fm-3m$	100	6.4585(3)	-
PbTe+ZnO (1,5%)	$Z=4$	99.5	6.45810(14)	PbTe ~0.5%
PbTe+ZnO (3%)		~98	6.45749(16)	~1% ZnO ~1% PbTe

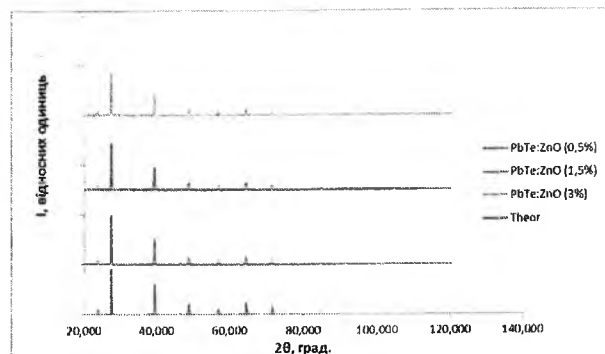


Рис. 3. Порівняльні х-дифрактограми PbTe із нановключеннями ZnO.

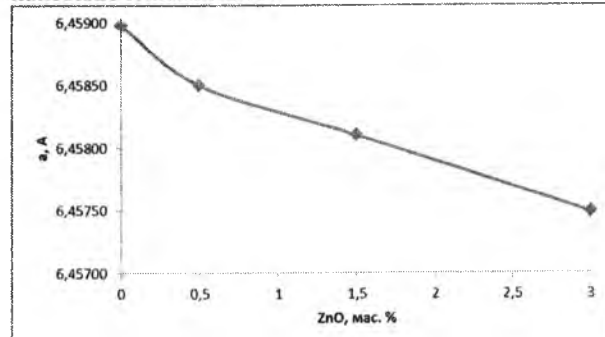


Рис. 4. Залежність сталої ґратки термоелектричного PbTe від домішки нанодисперсного ZnO.

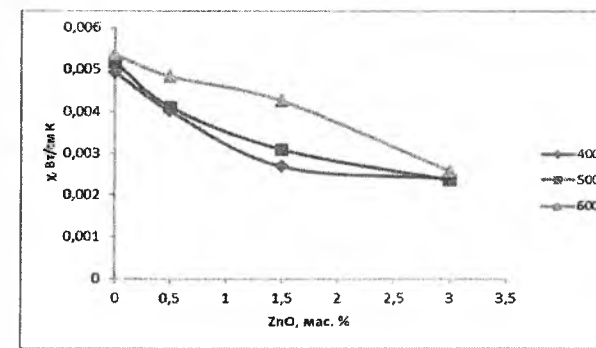
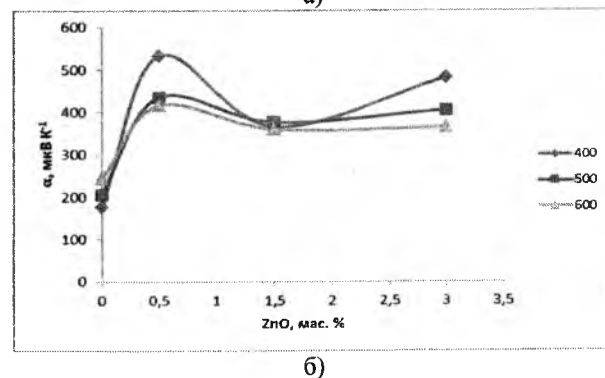
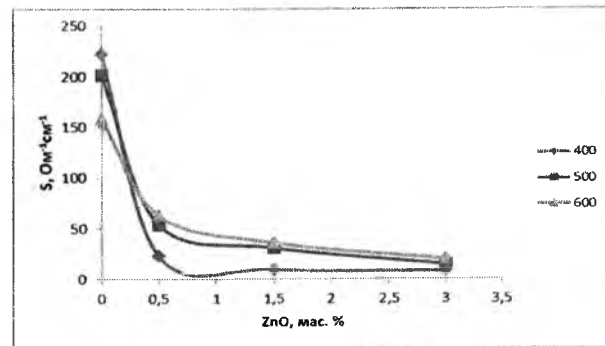


Рис. 5. Залежність питомої електропровідності (а), коефіцієнта Зеебека (б) і теплопровідності (в) композиту PbTe:ZnO від домішки нанодисперсного ZnO за різних температур.

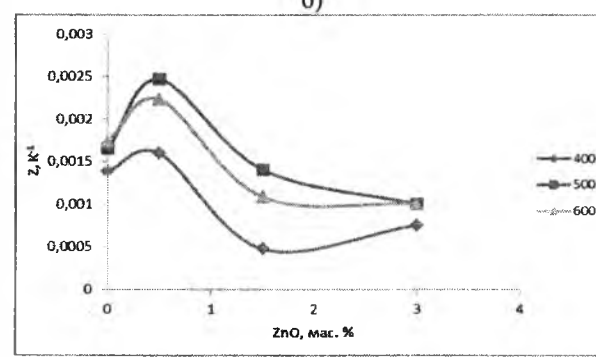
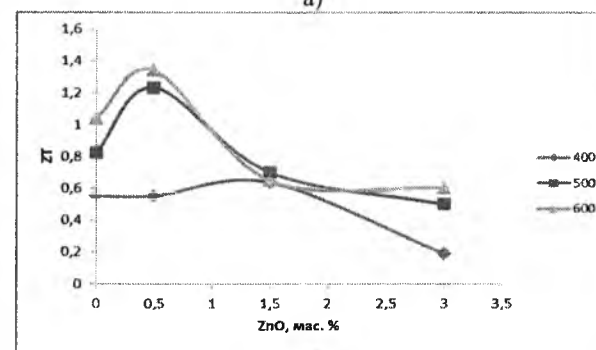
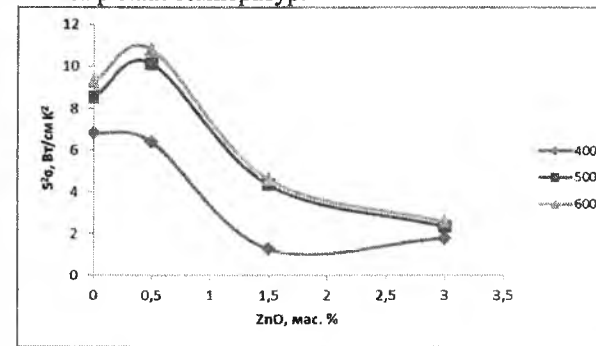


Рис. 6. Залежність термоелектричної потужності (а), термоелектричної добротності (б) і безрозмірної термоелектричної добротності ZT (в) композиту PbTe:ZnO від домішки нанодисперсного ZnO за різних температур.

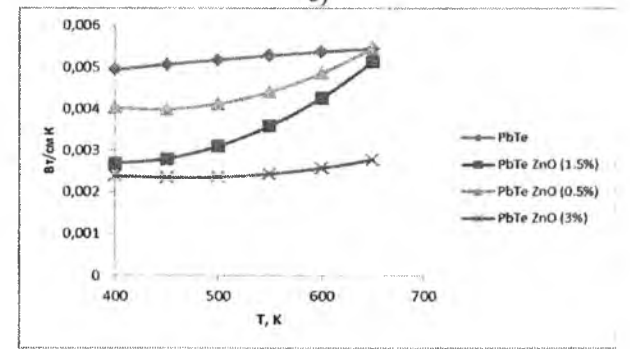
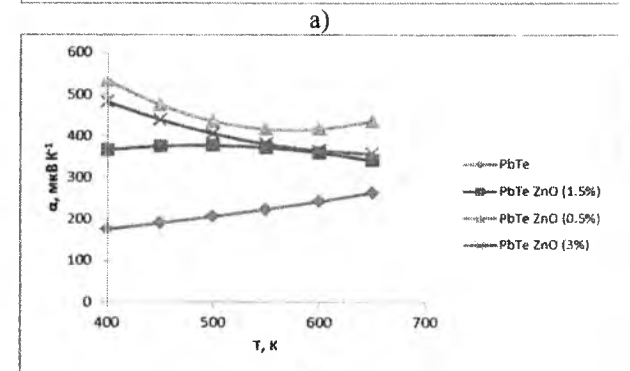
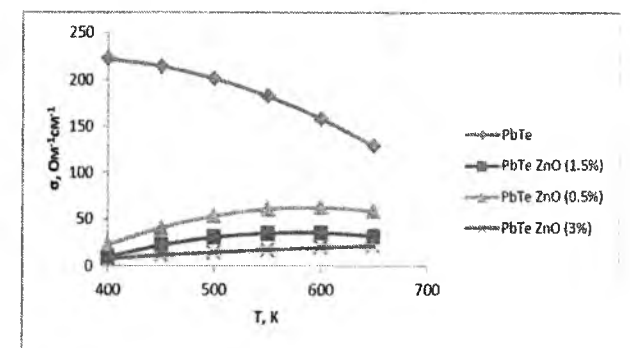
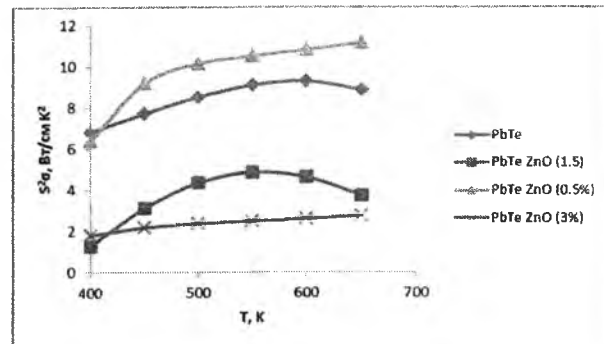
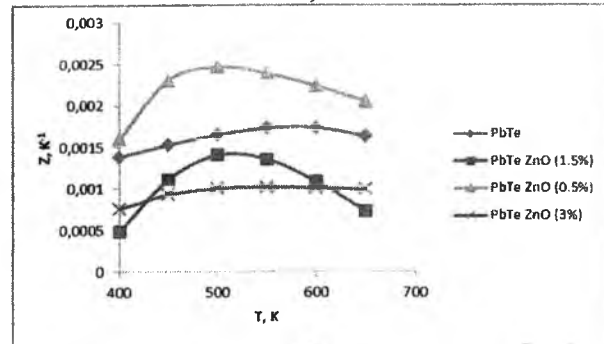


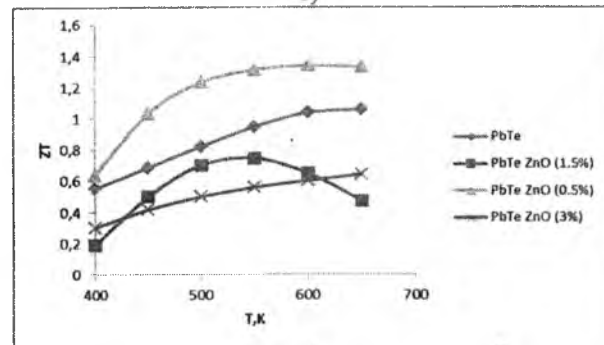
Рис. 7. Залежність питомої електропровідності (а), коефіцієнта Зеебека і (б) і теплопровідності (в) композиту PbTe:ZnO різного складу від температури.



а)



б)



в)

Рис. 8. Залежність термоелектричної потужності (а), термоелектричної добротності (б) і безрозмірної термоелектричної добротності ZT (в) композиту PbTe:ZnO різного складу від температури.

Як помітно із рис. 7, домішка нанодисперсного ZnO зменшує питому електропровідність (рис. 6 а) і теплопровідність

(рис. 6. в) матеріалу і дає змогу збільшити коефіцієнт Зеебека (б) з 200-250 мкВ К⁻¹ (для чистого PbTe) до 350-550 мкВ К⁻¹ (для PbTe:ZnO). Що дає змогу збільшити термоелектричну потужність до 11 Вт/(см К²) (рис. 8 а) для PbTe: ZnO з вмістом 0,5 мас. % домішки.

Додавання нанодисперсного оксиду цинку до термоелектричного свинцевого телуриду дало змогу збільшити термоелектричну потужність матеріалу до ZT=1.3 при 0,5 мас. % ZnO (рис. 8, в), що доводить припущення того, що додавання нанопорошків може покращити властивості термоелектричних матеріалів, за рахунок зменшення теплопровідності.

З рис. 5 та рис. 6, можна зробити висновок, що композит PbTe: ZnO з вмістом 0,5 мас. % домішки є ефективним в середньому діапазоні температур.

Ці дані можна пояснити з рис. 4, де чітко видно монотонне зменшення сталої ґратки, що впливає на зменшення електропровідності і збільшення коефіцієнта Зеебека.

Висновки

1. Проведено синтез і досліджено фазовий склад, структури і термоелектричні властивості термоелектричного композиту PbTe із нановключеннями ZnO.

2. Дане дослідження показало, що введення домішки нанодисперсного ZnO збільшує коефіцієнт Зеебека матеріалу в 2-3 рази.

3. Введення домішки нанодисперсного ZnO дає монотонне зменшення теплопровідності, що в свою чергу зумовлює збільшення термоелектричної добротності матеріалу до ZT≈1,3 при 0,5 мас. % ZnO.

Matkivsky O.M.

Thermoelectric Lead Telluride with ZnO Nanoparticles

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,
E-mail: o.matkivsky@opora.org.ua

An X-ray diffraction structural study and measurement of Seebeck coefficient (S), the electrical conductivity (σ) and thermal conductivity (χ) for Lead Telluride with nanoinclusions of ZnO. The calculated value of the specific thermoelectric power ($S^2\sigma$) and thermoelectric figure of merit (ZT). It was established that the addition of ZnO powder Nanodispersed diameter grains (40-60) nm PbTe reduces the thermal conductivity of the material, and at 0.5 wt.% ZnO to an increase of lead telluride thermoelectric figure of merit to ZT≈1,3.
Keywords: Lead telluride, composite nanoinclusion nanoparticle zinc oxide thermoelectric properties.

- [1] L.I. Anatyukh. Termojelementy i termojelektricheskie ustrojstva: Spravochnik (Naukova dumka, Kiev, 1979).
[2] D.M. Freik, M.A. Lopjanko, Physics And Chemistry Of Solid State, 14 (2), 280 (2013)
[3]. D.M. Freik, O.S. Krynytskyi, O.M. Matkivskyi, Mathematical Bulletin Of The Shevchenko Scientific Society, 1(17) (2012).
[4]. E. Bacaksiz; M. Parlak; M. Tomakin; A. Özcelik; M. Karakiz; M. Altunbas, *J. Alloy. Compd.* 466, 447 (2008).
Materials, 7, 2869 (2014)
[5]. J. Wang; J. Cao; B. Fang; P. Lu, S. Deng; H. Wang, *Mater. Lett.* 59, 1405 (2005)
[6]. D. Segets; J. Gradl; R.K. Taylor; V. Vassilev; W. Peukert. *ACS Nano*, 3, 1703, (2009)
[7]. X. Lou. *J. Sens. Trans. Technol.*, 3, 1 (1991).
[8] D.M. Freik, R.J. Myhaylonka, V.M. Klanichka, Physics And Chemistry Of Solid State, 5(1), 173 (2004)

УДК 53.083.98; 538.971; 538.975

SSN 1729-4428

В.В. Мокляк

Особливості кристалічної структури епітаксійних LaGa-заміщених плівок залізо-ітрієвого гранату. Визначення ступеня дефектності

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36, 03680, МСП, Київ-142, Україна, mvvtcv@mail.ru

Результати досліджень проведених у даній роботі формують цілісну картину деформацій набутих плівкою в процесі росту та післяростової обробки. За допомогою комплексного термодинамічного та кристалохімічного аналізу проведено оцінку наявності технологічних домішок в структурах LaGa:ЗІГ/ГІГ, і вивчено їхній вплив на структурну досконалість плівок, а також приведено результати відновлення із даних рентгенодифрактометричної тензометрії повного тензора деформацій та недиагональних елементів тензора дисторсії, які виникають в епітаксійній гетероструктурі в процесі вирощування та при подальшій технологічній обробці. Встановлено наявність значної анізотропії планарних механічних характеристик епітаксійних плівок, які виникають після їх порізки.

Ключові слова: залізо-ітрієвий гранат, епітаксіальні ферит-гранатові плівки, рідкофазна епітаксія, тензор деформації, дислокації невідповідності.

Стаття постуила до редакції 12.09.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

LaGa – заміщені епітаксійні плівки залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) були створені як матеріал з підвищеною термостабільністю намагніченості та поля феромагнітного резонансу для використання в мікрохвильових пристроях, які працюють на магнітостатичних хвилях [1-3]. Заміщення в плівках ЗІГ іонів Fe³⁺ на немагнітні іони Ga³⁺ дозволяє підвищити температурну стабільність резонансного поля, однак при цьому зростає ширина лінії феромагнітного резонансу (ФМР) [1]. Для компенсації зменшення параметру сталої ґратки, яке пов'язано із таким заміщенням, в структуру гранату вводять іони La³⁺, які володіють великим іонним радіусом. Окрім того, дослідження проведені в [2] показали, що епітаксійні плівки LaGa:ЗІГ характеризуються більш високою термостабільністю магнітних параметрів порівняно із Ga:ЗІГ. Дана робота присвячена аналізу структурної досконалості вказаних структур з метою врахування впливу даного фактору при їх подальшій обробці та застосуванні.

I. Методика експерименту

Для експерименту використано епітаксійні плівки LaGa:ЗІГ, вирощені методом рідкофазної епітаксії (РФЕ) на підкладці із гадоліній-галієвого

гранату ГІГ з площиною зрізу (111), згідно із розробленим авторами [1] технологічним процесом для отримання високоякісних плівок ЗІГ з вузькою лінійкою ФМР ≤ 0,5 Е (40 А/м) АУЭ.01001.00001 ТУ. Умови росту плівок та значення молярних коефіцієнтів Бленка-Нільсена представлені в табл. 1. Аналіз структурної досконалості гетероструктур LaGa:ЗІГ/ГІГ проведено із застосуванням комплексного підходу запропонованого в [4]. Для визначення параметру сталої ґратки досліджуваних плівок $a_{експ}$ та для відновлення параметрів ромбоєдричної структури нами було проведено прецизійні вимірювання міжплощинної відстані для рефлексів (444), (888), (880) та (4810). Вимірювання проводилися на двокристалльному рентгенівському спектрометрі ДРОН-2.0 в SiK_{α1} випромінюванні, в якості кристала-монокроматора використовувався високодосконалий кристал ГІГ, вирізаний паралельно площині (111) і встановлений під кутом θ = 59,53°. Похибка визначення експериментального значення параметру сталої ґратки становить ± 0,0007 Å. Розрахунок теоретичних значень параметрів сталих кристалічних ґраток здійснювався за формулою Строка [5].

Для визначення тензора малих деформацій та відновлення тензора залишкових напруг в епітаксійній плівці YIG-13 (табл. 1) застосовано метод рентгенодифрактометричної тензометрії [6, 7], суть якого полягає в отриманні кривих дифракційного відбивання

Таблиця 1

Молярні коефіцієнти Бленка-Нільсена та умови росту епітаксійних гетероструктур LaGa:ЗІГ/ГІГ

Вміст іонів заміщення та молярні коефіцієнти Бленка-Нільсена:							
	X	z	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
YIG-13	0,1	0,093	30	50	15,6	0,14	6,37
YIG-25	0,45	0,12	30	27,8	15,6	0,14	4,76
YIG-35	0,7	0,143	30	16,8	15,6	0,143	4
YIG-51	0,8	0,2	30	7,7	15,6	0,151	2,86

	Товщ.плівки:		Умови росту:			
	$h_{пл}, \cdot 10^{-6} м$	T_S, K	T_G, K	$\Delta T, K$	$V, \cdot 10^{-9} м/с$	
YIG-13	3,66	1264	1248	16	0,15	
YIG-25	3,44	1258	1234	24	0,16	
YIG-35	3,06	1253	1230	23	0,16	
YIG-51	2,19	1250	1236	14	0,12	

Примітка: X та z – прогнозований вміст іонів Ga³⁺ та La³⁺ в плівці (ат./форм. од); V – швидкість росту; T_S – температура насичення розчину-розплаву; T_G – температура росту плівок

в умовах симетричної і несиметричної дифракції для досліджуваного зразка. Було використано наступні рефлекси:

- для симетричної дифракції – (444), (888);
- для несиметричної дифракції:
- при α = 0° – (884);
- при α = 90° – (864);
- при довільному куті α = 117° – (664).

На рис. 1 представлено введено лабораторну систему координат та показано її зв'язок із кристалографічними напрямками у досліджуваному зразку та його формою.

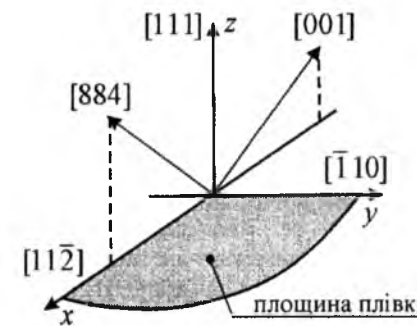


Рис. 1. Прив'язка лабораторної системи координат до кристалографічних напрямків у досліджуваному зразку та до його форми.

II. Результати та їх обговорення

2.1. Аналіз структурної досконалості гетероструктур LaGa:ЗІГ/ГІГ.

Результати теоретично та експериментально знайдених величин параметра кристалічної ґратки, а та-

кож параметрів ромбоєдричної структури епітаксійних плівок LaGa:ЗІГ/ГІГ представлено в табл. 2. Як бачимо усі плівки “ромбоєдризуються” за схемою запропованою в [4] із параметрами ромбоєдричної структури $a_{ромб}$ та α > 90°. Критерії можливості виникнення та існування дислокацій невідповідності:

$$h_{пл} > h_{кр} \quad [8]$$

$$f = \frac{|a_{пл} - a_{нд}|}{a_{нд}} \geq 10^{-3} \quad [9]$$

$$f \neq |\cos \alpha| \quad [10]$$

виконуються не для всієї серії плівок. Товщини усіх плівок рівні $2-4 \cdot 10^{-6} м$, в той час як $h_{кр} \approx 0,4 \cdot 10^{-6} м$, тобто маємо виконання умови $h_{пл} > h_{кр}$. Другий критерій виконується не для усіх зразків, величина невідповідності f для зразків YIG-25 та YIG-35 є меншою < 10⁻³ (табл. 3), і таким чином у цих плівках не повинні утворюватися дислокації невідповідності.

Таблиця 2

	$a_{експ}, \text{Å}$	$a_{теор}, \text{Å}$	$a_{ромб}, \text{Å}$	α, °
YIG-13	12,3745	12,3831	12,3764	90,0028
YIG-25	12,3772	12,3812	12,3796	90,0095
YIG-35	12,3778	12,3802	12,3797	90,0059
YIG-51	12,3716	12,3846	12,3730	90,0033

Примітка: $a_{експ}$ – значення розраховане згідно [4] за рефлексом (888) у припущенні кубічної структури.

Згідно розрахунків для зразків YIG-25 та YIG-35 не виконується також і третій критерій, і для них характерним є процес деформації кристалічної ґратки до практично повного узгодження параметрів сталих кристалічних ґраток (табл. 3) без утворення дисло-

Таблиця 3

	$f, \cdot 10^{-3}$	$ \cos \alpha , \cdot 10^{-3}$	$\sigma, \cdot 10^{11} м^{-2}$	$\epsilon_{zz}, \cdot 10^{-4}$	$ a_{дво} - a_{одн} , \cdot 10^{-3} \text{Å}$
YIG-13	0,45	0,05	0,6	-6,1	6,7
YIG-25	0,19	0,17	–	-3,4	1,6
YIG-35	0,19	0,12	–	-3,3	0,5
YIG-51	0,73	0,06	1,6	-8,1	11,6

кацій невідповідності, оскільки виконується рівність $f = |\cos \alpha|$. Процес ромбоєдризації в плівках YIG-13 та YIG-51 проходить із утворенням дислокацій невідповідності з максимальними значеннями їх поверхневої густини $0,6 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$ та $1,6 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$ відповідно.

Експериментальна оцінка значень компоненти тензора деформації плівок в напрямі росту гетероструктур ϵ_{zz} згідно методики [7] показала (табл. 3), що усі плівки стискаються в напрямі росту, тобто підтверджується схема ромбоєдризації запропонована в [4]. Порядок величини деформації в усіх випадках становить $\approx 10^{-4}$, що є доволі відчутною величиною з якою необхідно рахуватися при подальшому використанні та цілеспрямованій модифікації даної серії зразків. Динаміка зміни кількісних значень величини компоненти деформації ϵ_{zz} добре корелює із поведінкою експериментальної величини неузгодженості f , однак дещо відмінна від динаміки зміни величини розузгодження теоретично розрахованого значення сталої ґратки та параметра ромбоєдричної структури $|a_{теор} - a_{ромб}|$.

Для зразків YIG-25 та YIG-35 ситуація яка склалась є цілком закономірною. Тобто ми маємо малу експериментальну величину неузгодженості $f < 10^{-3}$, що зумовлює відсутність дислокацій в даних зразках, і також у нас є практично рівні і малі за величиною значення розузгодженостей теоретично розрахованого значення сталої ґратки та параметра ромбоєдричної структури $|a_{одіо} - a_{одіа}|$. А отже, відповідно ми отримуємо найменші значення компоненти тензора деформації ϵ_{zz} .

Факт наявності відмінної від нуля величини розузгодження $|a_{одіо} - a_{одіа}|$ в плівках YIG-13 та YIG-51 говорить про невідповідність реального складу плівки і теоретично очікуваного. Разом із тим для цих плівок виконується нерівність:

$$a_{одіа} < a_{одіо} < a_{одіа}$$

Існує два можливі і, в деякій степені, конкурентні механізми виконання даної нерівності:

1. Додаткове входження в структуру вирощуваних плівок підчас процесу РФЕ катіонів із малим іонним радіусом, зокрема іонів Ga^{3+} , що може бути зумовлено збільшенням концентрації оксиду галію у вихідній шихті в результаті підтравлювання підкладки та можливим збільшенням коефіцієнта входження іонів Ga^{3+} .

2. Зменшення коефіцієнта входження великих іонів La^{3+} в структуру вирощуваних плівок, внаслідок чого і формується структура із неповністю скомпенсованим параметром кристалічної ґратки.

Входження в структуру плівки домішкових

немагнітних іонів Ga^{3+} обов'язково повинно вплинути на магнітну структуру даного зразка. Натомість немагнітні іони La^{3+} , які заміщують катіони основного складу Y^{3+} у додекаедричних

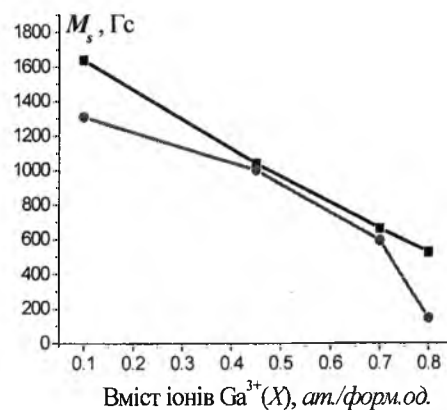


Рис.2 Залежність теоретично розрахованої для очікуваного складу (—■—) та експериментально визначеної (—●—) величини намагніченості насичення від вмісту немагнітних іонів Ga^{3+} .

позиціях, не вносять спотворення у магнітну структуру плівок.

З метою розділення вкладів двох вищезгаданих механізмів нами було проведено вимірювання величини намагніченості насичення. Для неруйнівного контролю величини намагніченості насичення епітаксійних ферит-гранатових плівок (ЕФІП) було застосовано один із різновидів індукційних методів вимірювання, а саме метод індукційного гістеріографа. Вимірювання проводилися на спеціалізованій апаратурі НВП "Карат" (м. Львів) [11]. Отримані таким чином експериментальні значення величини намагніченості насичення представлено в табл. 4 та на рис. 2.

Для теоретичної оцінки величини намагніченості насичення гетероструктур LaGa:3ІГ/ІІГ очікуваного складу та проведення кількісного аналізу домішкових немагнітних іонів Ga^{3+} нами було застосовано методику, яка ґрунтується на теорії молекулярного поля Нееля, розвинутою Діоне [12-14]. В даному випадку ми скористалися двопідґратковою моделлю, оскільки іони Y^{3+} та La^{3+} є немагнітними (електронна конфігурація d^0).

При заміщенні катіонів основного складу іонами Ga^{3+} функції $C(x)$, які враховують ефекти діаманітного заміщення в підґратках гранату на намагніченість при $T = 0\text{K}$, будуть мати вигляд [14, 15]:

$$C_a(x) = 1 - 2,2 \cdot (x/3)^6$$

Таблиця 4

	X	Δx	z	Δz	$4\pi M_{ST}$, Гс	$4\pi M_{SE}$, Гс
YIG-13	0,1	0,18	0,093	0,043	1640	1310
YIG-25	0,45	0,07	0,120	0,006	1040	960
YIG-35	0,7	0,02	0,143	0,001	660	620
YIG-51	0,8	0,32	0,200	0,068	525	145

Примітка: розмірність X, Δx , z, Δz – (ат./форм. од.)

$C_d(y) = 1 - 70,02 \cdot y - 2 \cdot (y/2)^4$
де у та х – вміст іонів Ga^{3+} відповідно в окта- та тетрапідґратці. Залежність коефіцієнтів молекулярного поля від заміщення в підґратках описувалась наступним чином [15]:

$$N_{ij}(x, y) = N_{ij}(0,0) \cdot F_{ij}(x, y);$$

$$F_{ad} = 1 - 0,14 \cdot (x + y) - 0,0124 \cdot (x + 3y)^2;$$

$$F_{aa} = (1 - x/3) \cdot (1 - 0,19x + 0,01x^2);$$

$$F_{dd} = (1 - y/2) \cdot (1 + 0,07y)^2.$$

Числові значення коефіцієнтів $N_{ij}(0,0)$ взято згідно [12] (в $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$):

$$N_{ad} = 97,0; N_{aa} = -65,0; N_{dd} = -30,4.$$

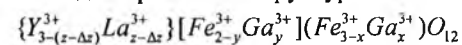
Розраховані значення величини намагніченості насичення для гетероструктур LaGa:3ІГ/ІІГ очікуваного складу представлено в табл. 4 та на рис. 2.

Таким чином ми отримуємо цілком прогнозований результат: за рахунок входження домішкових немагнітних іонів Ga^{3+} в структуру плівок значення величини намагніченості насичення є меншими за відповідні теоретично розраховані величини.

Відновлюючи значення кількості Δx домішкових немагнітних іонів Ga^{3+} , які є необхідними для узгодження експериментальних та теоретичних даних величини намагніченості насичення, отримуємо наступні величини, які приведені у табл. 4. Беручи до уваги розраховані значення Δx та враховуючи розподіл іонів Ga^{3+} по кристалографічним позиціям гранатової структури

$$x = (0,97 - 0,07X) \cdot X \quad y = X - x$$

на основі моделі гранатової структури



із рентгеноструктурних даних нами відновлено величину дефіциту Δz іонів La^{3+} . Результати розрахунків приведені у табл. 4. Залежності кількості домішкових іонів Ga^{3+} та дефіциту іонів La^{3+} від величини переохолодження розчину-розплаву ΔT можна описати наступними функціями:

$$\Delta x = 0,63 - 0,03 \cdot \Delta T \text{ (Ga}^{3+}\text{)}$$

$$\Delta z = -0,12 + 0,01 \cdot \Delta T \text{ (La}^{3+}\text{)}$$

Схожу ситуацію уже спостерігали раніше автори [1-2] досліджуючи технологічні параметри гетероструктур Ga:3ІГ/ІІГ та LaGa:3ІГ/ІІГ. В цих роботах було відмічено зменшення коефіцієнта входження до структури плівки іонів Ga^{3+} та його збільшення для іонів La^{3+} при зростаючій ступеня переохолодження розчину-розплаву для підвищення швидкості росту. Вимірний нахил спадної лінійної залежності входження іонів Ga^{3+} має дещо менше за отримане нами значення $-0,01 \text{ ат./форм. од.} \cdot \text{K}$. Технологічні умови росту представлені у табл. 1 були вибрані із врахуванням результатів отриманих в даній роботі. Однак, як свідчать наші розрахунки певні недоліки ще залишилися, оскільки величини кількості домішкових іонів Ga^{3+} та дефіциту іонів La^{3+} виходять за межі похибки, і чинять суттєвий вплив на криста-

лічну та магнітну структуру у випадку зразків YIG-13 та YIG-51. Згідно отриманих нами залежностей, величина переохолодження $\Delta T = 25 \text{ K}$ є оптимальною з точки зору відповідності реального складу очікуваному для вирощування гетероструктур LaGa:3ІГ/ІІГ при виборі усіх решту параметрів згідно табл. 1.

2.2. Розподіл деформацій та залишкових напруг в структурі плівки LaGa:3ІГ.

Використовуючи метод рентгенодифрактометричної тензометрії [6, 7], суть якого полягає в отриманні кривих дифракційного відбивання в умовах симетричної і несиметричної дифракції для зразка YIG-13 нами розраховано компоненти тензора малих деформацій та недіагональні компоненти тензора дисторсії U_{xx} та U_{yy} . Таким чином ми побудували повний тензор малих деформацій в даному зразку:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} 5,5 & -85,3 & 0,4 \\ 85,3 & -4,5 & -5,8 \\ -0,4 & -5,8 & -64,7 \end{pmatrix} \times 10^{-5}$$

$$U_{xx} = -1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$U_{yy} = 3,9 \cdot 10^{-5}$$

Його графічна інтерпретація представлена на рис. 3.

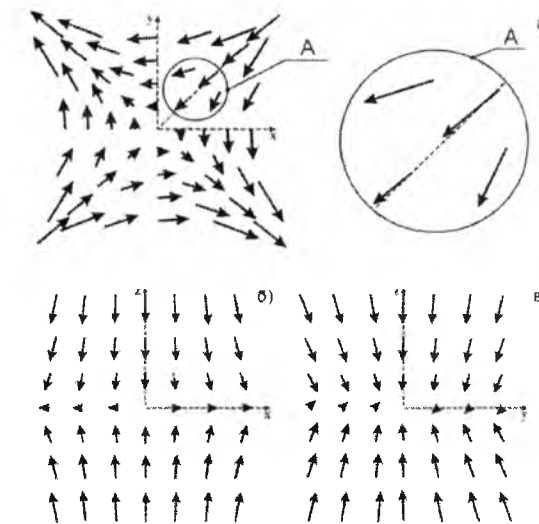


Рис. 3. Поля вектора зміщень U: зріз площинною XOY та зноска A виділеної області (а); зріз площинною XOZ (б); зріз площинною YOZ (в).

Аналізуючи окремі компоненти отриманого тензора малих деформацій необхідно відмітити наступне:

1. Порядок отриманих експериментально значень $\epsilon_{zz} \approx 10^{-4}$ та $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy} \approx 10^{-5}$ збігаються із результатами представленими вище у табл. 3.

2. Велике від'ємне значення компоненти ϵ_{zz} порівняно із планарними компонентами $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}$ повністю підтверджує зроблені попередні висновки про ромбоєдризацію кристалічної ґратки епітаксійної плівки за схемою запропонованою в [4], тобто відбувається значний стиск вздовж напрямку росту кристалу.

3. Отримані числові значення компонент $\varepsilon_{xx} = 5,5 \cdot 10^{-5}$ та $\varepsilon_{yy} = -4,5 \cdot 10^{-5}$ вказують на анізотропність механічних властивостей в площині плівки.

4. На анізотропний характер механічних властивостей в площині плівки також вказують відмінні від нуля деформації сколу: ε_{xz} , ε_{yz} та ε_{xy} . Даний факт, очевидно, зумовлений післяростовою обробкою плівки, а саме способом її порізки (рис. 1).

5. Основну роль серед деформації сколу відіграє компонента $\varepsilon_{xy} = -85,3 \cdot 10^{-5}$, яка і приводить до формування у площині плівки поля вектора зміщень U представленого на рис. 3.а.

На практиці для вирішення та розв'язку окремих задач теорії пружності більш зручним та важливим при застосуванні є тензор залишкових напруг. Використовуючи узагальнений закон Гука для анізотропних середовищ [16]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$$

тут σ_{ij} – шуканий нами тензор залишкових напруг, C_{ijkl} – тензор четвертого рангу, який називається тензором коефіцієнтів пружності, ε_{kl} – розрахований нами тензор малих деформацій. Ненульові коефіцієнти пружності для заданої структури приведено у [17]. Розпишемо тоді узагальнений закон Гука для окремих компонент із врахуванням ненульових коефіцієнтів пружності:

$$\sigma_{xx} = C_{11} \cdot \varepsilon_{xx} + C_{12} \cdot (\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$$

$$\sigma_{yy} = C_{11} \cdot \varepsilon_{yy} + C_{12} \cdot (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz})$$

$$\sigma_{zz} = C_{11} \cdot \varepsilon_{zz} + C_{12} \cdot (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$$

$$\sigma_{xy} = C_{44} \cdot \varepsilon_{xy}$$

$$\sigma_{xz} = C_{44} \cdot \varepsilon_{xz}$$

$$\sigma_{yz} = C_{44} \cdot \varepsilon_{yz}$$

Підставляючи значення коефіцієнтів C_{11} , C_{12} та C_{44} отримуємо шуканий тензор залишкових напруг в епітаксійній плівці YIG-13 (форма зразка зображена на рис. 1).

$$\sigma = \begin{pmatrix} -65 & -64 & 0,3 \\ 64 & -80 & -4 \\ -0,3 & 4 & -173 \end{pmatrix}, \text{ МПа}$$

Висновки

Таким чином, результати досліджень проведених у даному підрозділі формують цілісну картину деформацій набутих плівкою в процесі росту та післяростової обробки. Виявлено невідповідність очікуваного та реального складу для епітаксійних гетероструктур LaGa:ЗІП/ГГГ, яка пов'язана із додатковим входженням в структуру вирощуваних плівок під час процесу РФЕ катіонів із малим іонним радіусом, зокрема іонів Ga^{3+} , та зменшенням коефіцієнта входження великих іонів La^{3+} . Отримано вигляд функціональних залежностей коефіцієнтів входження для даних катіонів від температури переохолодження та встановлено оптимальну з точки зору відповідності реального складу очікуваному величину переохолодження для вирощування гетероструктур LaGa:ЗІП/ГГГ, яка становить $\Delta T = 25 \text{ К}$. Для зразка номінального складу $Y_{2,907}La_{0,093}Fe_{4,9}Ga_{0,1}O_{12}$ побудовано повний тензор малих деформацій та відновлено тензор залишкових напруг, яких набуває епітаксійна плівка процесі росту та післяростової обробки. Встановлено вплив процесу порізки на формування результуючої картини розподілу деформацій та залишкових напруг в структурі плівки, що й приводить до значної анізотропії планарних механічних характеристик. Врахування впливу даного фактору є надзвичайно важливим при подальшій обробці та застосуванні ЕФГП.

Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металефізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

[14] G.F. Dione, J. Appl. Phys. 47(9), 4220 (1976).

[15] P. Roschmann, P. Hansen, J. Appl. Phys. 52(10), 6257 (1981).

[16] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская, Основы кристаллофизики (Наука, Москва, 1979).

[17] Ю.А. Буренков, С.П. Никаноров, ФТТ 44(2), 307 (2002).

V.V. Moklyak

Features Crystal Structure LaGa - Substituted Epitaxial Films Yttrium Iron Garnet. Determination of Defects

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03680 Kyiv-142, Ukraine, mvmcv@mail.ru

The results of studies conducted in this paper form a complete picture of strains acquired during film growth and further processing. With comprehensive thermodynamic and crystal chemistry analysis evaluated the presence of impurities in the technological structures LaGa-YIG/GGG, and studied their effects on structural perfection of films and shows the results of data recovery X-ray analysis of full tensor strain and non-diagonal elements of the tensor distortion arising in the epitaxial heterostructure in the process of growing and with further technological processing. The presence of a large planar anisotropy of mechanical characteristics of epitaxial films that arise after cutting.

Keywords: yttrium-iron garnet, epitaxial ferrite-garnet film, liquid phase epitaxy, tensor strain, misfit dislocations.

- [1] С.И. Ющук, П.С. Костюк, И.Е. Лопатинский, ЖТФ 68(9), 46 (1998).
 [2] С.И. Ющук, П.С. Костюк, Письма в ЖТФ 27(3), 49 (2001).
 [3] J. Kohout, H. Stepankova, J. Englich, P. Novak, M. Kucera, K. Nitsch, H. Gronckel, Journal of Magn. and Magn. Mater. 196/197, 415 (1999).
 [4] В.В. Мокляк, X Міжнародна конференція фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 2005), с. 203.
 [5] B. Strocka, P. Holst, W. Tolksdorf, Philips J. Res. 33(3/4), 166 (1978).
 [6] Yu.P. Kharachev, A.A. Dyshekov, D.S. Kiselev, Phys. Stat. Sol. 126b(37), 37 (1984).
 [7] Ю.П. Хапачев, Ф.Н. Чуховский, Кристаллография 34(3), 776 (1989).
 [8] Ю.Б. Болховитянов, О.П. Пчеляков, С.И. Чикичев УФН, 171(7), 689 (2001).
 [9] А.М. Прохоров, Г.А. Смоленский, А.И. Агеев, УФН 143(1), 33 (1984).
 [10] О.Г. Руткин, А.Н. Агеев, Е.Л. Духовская, Ю.Г. Саксонов, Е.С. Шер, ЖТФ 52(12), 2411(1982).
 [11] С.Б. Убізський, Г.В. Савицький, В.І. Бондар, І.М. Сиворотка, Неруйнівний контроль конструкційних та функціональних матеріалів. Збірник наукових праць 229 (2002).
 [12] G.F. Dione, J. Appl. Phys. 41(12), 4874 (1970).
 [13] G.F. Dione, J. Appl. Phys. 42, 2142 (1971).

О.М. Бордун, І.Й. Кухарський, Б.О. Бордун

Центри люмінесценції в тонких плівках ZnGa₂O₄

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,
e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua

Досліджено спектри фотозбудження і люмінесценції тонких плівок ZnGa₂O₄ при фото-, катодному і рентгенівському збудженні. Методом Аленцева-Фока проведено розклад спектрів люмінесценції на елементарні складові. Смуги випромінювання в області 3,35, 2,85, 2,50 і 2,38 еВ проінтерпретовано як свічення зумовлене електронними переходами між термами ⁴T₂, ⁴T₁, ²E і ⁴A₂ в октаедричних комплексах (GaO₆)⁹⁻. Запропоновано діаграму енергетичних рівнів із відповідними електронними переходами в такій структурі. Смуга люмінесценції з максимумом біля 1,75 еВ пов'язується із свіченням кисневих вакансій.

Ключові слова: галат цинку, тонкі плівки, люмінесценція, спектр, енергетичні рівні.

Стаття поступила до редакції 11.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Серед великої кількості матеріалів для оптоелектроніки особливе місце займають люмінесцентні матеріали, які використовуються при створенні дисплеїв, сцинтиляторів, засобів для запису та візуалізації інформації. Ефективність люмінесценції суттєво залежить від особливостей рекомбінаційного процесу, який зумовлений, як правило, центрами свічення дефектного походження. В багатокомпонентних люмінофорах люмінесцентний процес у більшості випадків пов'язаний з рекомбінацією за участю складних дефектів і домішок, що часто сприяє покращенню ефективності люмінесценції і зміні її спектрального складу.

Протягом останнього часу серед люмінофорів із регульованим кольором свічення достатньо широко досліджуються тонкі плівки ZnGa₂O₄ [1-5]. Такі люмінофори володіють високою хімічною стійкістю, що особливо важливо для автоелектронноemisійних дисплеїв, електро-люмінесцентних приладів та вакуумних люмінесцентних дисплеїв [6-8]. Хоча дослідження оптичних властивостей плівок ZnGa₂O₄ проводилось і раніше, однак вони сильно залежать як від методу, так і від умов одержання. Для одержання плівок ZnGa₂O₄ використовують цілий набір методів одержання – від термічного випаровування до низькотемпературних хімічних, таких як гідротермальні, глікотермальні або золь-гель метод [9-11]. В результаті такі плівки відрізняються за оптичними і люмінесцентними властивостями внаслідок різної досконалості одержаних зразків. У

зв'язку з цим в роботі досліджуються спектри люмінесценції тонких плівок ZnGa₂O₄, одержаних методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпилення, який є оптимальним для одержання багатокомпонентних діелектричних плівок.

І. Методика експерименту

Тонкі плівки ZnGa₂O₄ товщиною 0,3 - 0,8 мкм отримані ВЧ іонно-плазмовим розпиленням на підкладках із плавленого кварцу ν-SiO₂. ВЧ розпилення проводилось в системі з використанням магнітного поля зовнішніх соленоїдів для компресії та додаткової іонізації плазмового стовпа. Розпилювальна атмосфера складалась із аргону. В якості вихідної сировини використовувалась суміш оксидів стехіометричного складу марки ОСЧ. Осадження плівок проводилось на підкладки при кімнатній температурі. Після нанесення плівок здійснювалась їх термообробка у кисні або в аргоні при 1000 – 1100 °С. Ряд плівок після термообробки піддавався відновленню у атмосфері водню при 600 – 650 °С. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури з переважною орієнтацією в площинах (022), (113), (333) і (044). Характерні дифрактограми одержаних плівок наведені на рис. 1. На дифрактограмах не виявлені рефлекси, які не відповідали б ZnGa₂O₄, тобто не виявлено наявності інших фаз. Всі дифракційні максимуми ідентифікуються згідно з правилами відбору і відносяться до просторової групи Fd3m, що свідчить про кубічну структуру отриманих плівок.

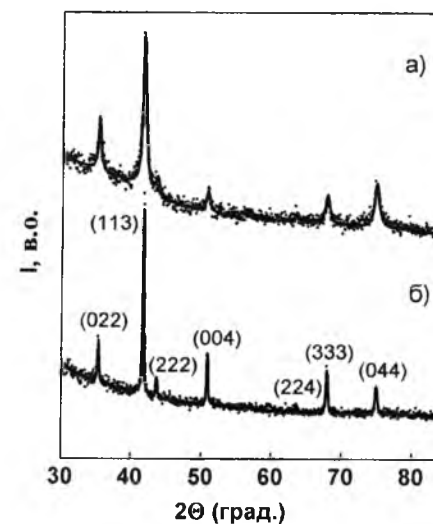


Рис. 1. Дифрактограма (при Co K_α-випромінюванні) тонких плівок ZnGa₂O₄ отриманих ВЧ іонно-плазмовим розпиленням без відпалу (а) і після термообробки в атмосфері аргону(б).

Хімічний склад одержаних плівок визначався методом спектроскопії рентгенівських променів. Для плівок даний метод є одним із найефективніших методів аналізу складу. Вимірювання проводились на рентгенофлуоресцентному апараті АРСР-1. Враховуючи точність вимірювання даного апарату, можна стверджувати, що наявність можливої сторонньої неконтрольованої домішки в отриманих плівках не перевищує 10⁻³ мас.%. На основі дослідження емісії рентгенівських променів визначалась кількість Zn і Ga в тонких плівках, що дозволяло обчислити їх процентний вміст в одержаній сполуці. Додатково за допомогою енергодисперсного спектрометра OXFORD INCA Energy 350, проводився елементний аналіз зразків в різних точках. Проведені розрахунки підтвердили відповідність процентного вмісту компонент в одержаних тонких плівках їх процентному вмісту в сполуці ZnGa₂O₄.

Джерелом рентгенівського збудження була установка УРС-55 з мідним антикатодом (40 кВт, 2 - 12 мкА). Джерелом фотозбудження служила лампа ДКсЭл-1000 з монохроматором ЗМР-3. Дослідження катодолюмінесцентних властивостей проводилось в режимі імпульсного електронного збудження. Вимірювання спектрів свічення проводилось на установці, змонтованій на базі спектрофотометра СФ-4А. Спектри вимірювались за допомогою фотопомножувача ФЭУ-79, сигнал з якого подавався на резонансний підсилювач і реєструвався амперметром, а також передавався через аналого-цифровий перетворювач інтерфейса в комп'ютер ІВМ/РС для запису спектра люмінесценції свічення. Сканування довжин хвиль монохроматором здійснювалось за допомогою крокового двигуна, який керувався комп'ютером через блок управління. Дослідження спектрів люмінесценції проводилось в

діапазоні довжин хвиль 200 - 800 нм.

ІІ. Результати і обговорення

Проведені дослідження люмінесценції тонких плівок ZnGa₂O₄ показали, що свічення даних зразків являє собою широку неелементарну смугу, або сукупність ряду смуг і форма широкої смуги залежить як від умов збудження, так і умов одержання даних плівок. Такі спектри свічення є малоінформативними, оскільки важливі дані можна одержати, визначивши параметри окремих індивідуальних смуг, які входять до складу цього спектру. У зв'язку з цим виникає необхідність розкладу складного спектру на елементарні складові, тобто визначення кількості елементарних смуг, їхньої форми і положення на шкалі енергій. Одним із найпоширеніших методів розкладу таких спектрів є метод Аленцева-Фока [12], який застосовано в даній роботі. Для цього використано спектри люмінесценції, зняті в області енергій збудження 4,5 - 5,5 еВ, а також при катодному і рентгенівському збудженні. Розрахунки проведено за допомогою стандартних програм для обробки оптичних спектрів [13]. Для додаткової перевірки проведених розрахунків використовувався метод похідної спектроскопії. Дослідження переважно проведено для спектрів люмінесценції, одержаних при 295 К, оскільки плівки ZnGa₂O₄ є перспективними для створення люмінесцентних екранів, які експлуатуватимуться при цих температурах.

Проведені обчислення показують, що у спектрах катодолюмінесценції (КЛ) тонких плівок ZnGa₂O₄, відпалених у кисні, спостерігається смуга свічення з максимумом в області 2,85 еВ (435 нм) (рис. 2, а). Для плівок ZnGa₂O₄, відпалених в аргоні, до даної смуги додається невелика смуга свічення з максимумом біля 1,75 еВ (705 нм) (рис. 2, б). Після відновлення таких плівок в атмосфері водню спектр суттєво розширюється і в ньому крім смуги з максимумом 2,85 еВ проявляються дві інші смуги, з максимумами біля 3,35 еВ (370 нм) і 2,38 еВ (520 нм). При цьому інтенсивність смуги свічення з максимумом 1,75 еВ суттєво зростає (рис. 2, в). У спектрах КЛ напилених плівок, які не піддавались термообробці, спостерігаються смуги свічення з максимумами біля 2,70 еВ (459 нм), 2,30 еВ (539 нм) і 1,90 еВ (650 нм) (рис. 2, г).

При інших видах збудження у спектрах люмінесценції плівок ZnGa₂O₄ спостерігаються ті ж смуги випромінювання але в іншій конфігурації, залежно від виду збудження. Наприклад, при рентгенівському збудженні спостерігаються дві смуги люмінесценції з максимумами біля 2,38 еВ (520 нм) і 2,50 еВ (495 нм) (рис. 3, а). При фотозбудженні у максимумі збудження біля 5,05 еВ у спектрі люмінесценції проявляються дві смуги свічення з максимумами біля 2,50 еВ (495 нм) і 2,85 еВ (435 нм) (рис. 3, б).

Характерні спектри збудження люмінесценції тонких плівок ZnGa₂O₄, відпалених в атмосфері

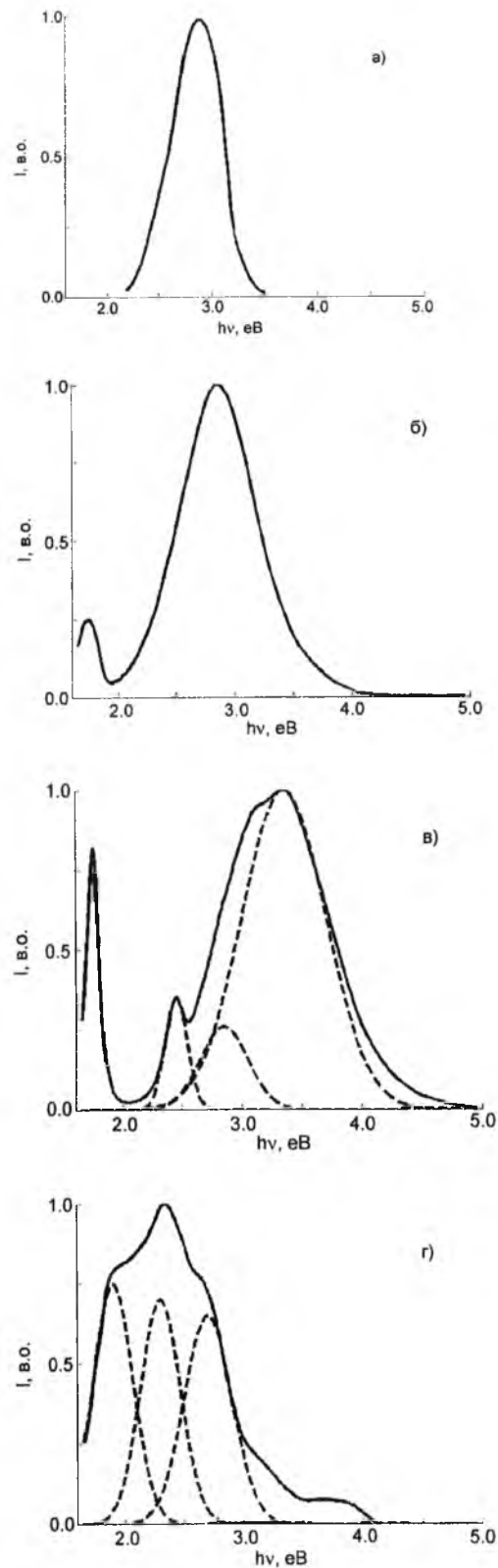


Рис. 2. Спектри катодолюмінесценції тонких плівок ZnGa₂O₄ після термообробки в атмосфері кисню (а), аргону (б), після відновлення в атмосфері водню (в) і невідпалених плівок (г); T = 295 K; штрихові лінії – елементарні складові.

кисню наведено на рис. 4. Положення максимумів

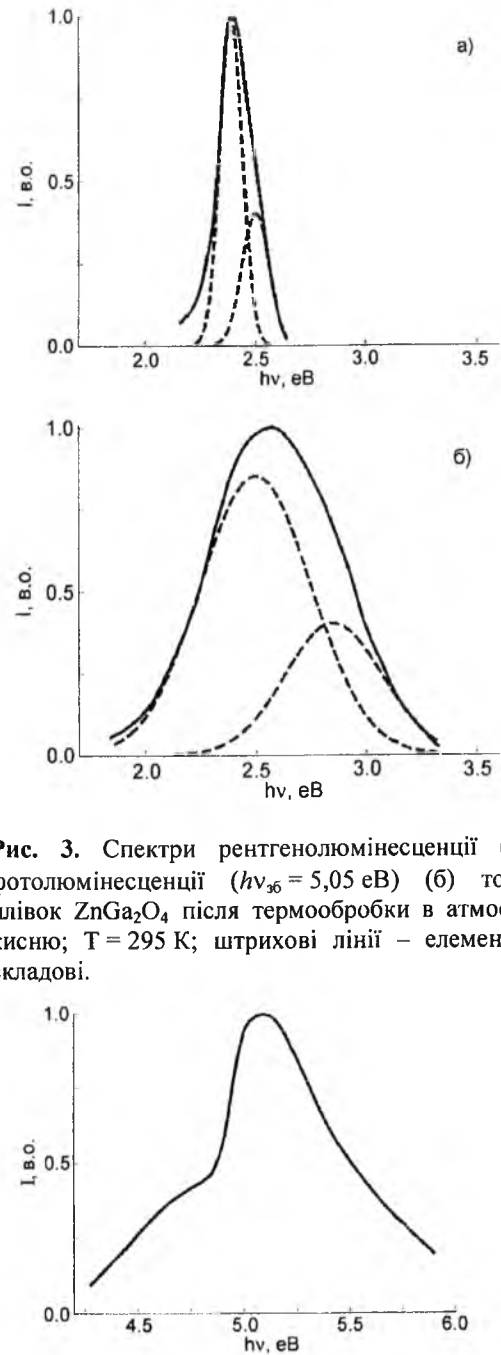


Рис. 3. Спектри рентгенолюмінесценції (а) і фотолюмінесценції ($h\nu_{\text{св}} = 5,05$ eB) (б) тонких плівок ZnGa₂O₄ після термообробки в атмосфері кисню; T = 295 K; штрихові лінії – елементарні складові.

Рис. 4. Спектр збудження люмінесценції тонких плівок ZnGa₂O₄, відпалених у вакуумі.

смуг люмінесценції для плівок ZnGa₂O₄ різних типів наведено в таблиці 1.

Люмінесценція ZnGa₂O₄ в синій області спектру більшістю авторів [14-17] пов'язується з центрами самоактивації в октаедричних комплексах (GaO₆)⁹⁻. Зокрема, її приписують до смуги переносу заряду від оточуючих іонів O²⁻, які октаедрично координують іон Ga³⁺, до цього іону [14]. Результуючі енергетичні рівні октаедричної структури позначаються їх спектроскопічними термами ⁴A₂, ⁴T₁, ⁴T₂ і ²E [18]. Якщо врахувати, що аніонні вакансії є невід'ємним елементом структури кисневомісних сполук і внаслідок взаємодії електронних орбіталей лігандів

Таблиця 1

Збудження і зразок	Положення максимумів смуг випромінювання у спектрах люмінесценції тонких плівок ZnGa ₂ O ₄			
	hv, eB			
Катодолюмінесценція невідпалених плівок	1,90	2,30		2,70
Катодолюмінесценція плівок відпалених в кисневій атмосфері				2,85
Катодолюмінесценція плівок відпалених в аргонній атмосфері	1,75			2,85
Катодолюмінесценція плівок відпалених в аргонній атмосфері і відновлених у водні	1,75	2,38		2,85
Фотолюмінесценція плівок відпалених в кисневій атмосфері			2,50	2,85
Рентгенолюмінесценція плівок відпалених в кисневій атмосфері		2,38	2,50	

кисню для центрів люмінесценції Ga в деформованій октаедричній структурі проявляються п'ять механізмів випромінювання, в тому числі ⁴T_{2B}→⁴A₂, ⁴T₁→⁴A₂, ⁴T_{2A}→⁴A₂, ²E_B→⁴A₂ і ²E_A→⁴A₂ [19].

Ці механізми постійно конкурують між собою внаслідок того, що передача енергії залежить від якості кристалічної структури, яка визначається умовами одержання. У зв'язку з цим, наприклад, для плівок ZnGa₂O₄, відпалених у різних атмосферах випромінювання деформованого октаедра (GaO₆)⁹⁻, з яким пов'язується свічення в області 300-600 нм [18], проявляється смугами свічення з максимумами біля 2,38 eB, 2,50 eB, 2,85 eB і 3,35 eB.

Виходячи з енергетичних рівнів термів октаедричної структури (GaO₆)⁹⁻ на рис. 5 запропонована діаграма енергетичних рівнів такої структури і відповідні люмінесцентні переходи, виділені нами в тонких плівках ZnGa₂O₄.

Зазначимо, що напилені плівки без термообробки мають найдефектнішу структуру, що проявляється в розмитих дифракційних максимумах на дифрактограмах (рис. 1). В результаті в таких плівках октаедричні комплекси (GaO₆)⁹⁻ є найдефектнішими і електронні орбіталі набувають специфічної конфігурації у просторі. Це приводить до зсуву енергетичних рівнів індивідуальних орбіталей і смуги випромінювання в таких плівках мають дещо

зміщені максимуми випромінювання, що і проявляється в невідпалених плівках (рис. 2, г).

Дослідження по коректуванню кольору випромінювання люмінесценції ZnGa₂O₄ шляхом відновлення та окислення [20] свідчать, що при відновленні зразків максимум випромінювання зміщується із синьої області 2,85 eB в УФ область 3,4 eB. Крім цього, у відновлених зразках також спостерігається випромінювання в області 1,8 eB, яке пов'язано із однозарядними кисневими вакансіями V_O[•]. Зв'язок червоного свічення із кисневими вакансіями підтверджується сигналом ЕПР [20].

Зазначимо, що така ситуація добре узгоджується з одержаними нами результатами. Зокрема, з рис. 2 видно, що в тонких плівках ZnGa₂O₄ відпалених в кисні у спектрах КЛ червоне свічення не проявляється. При відпалі в аргоні у плівках спостерігається зростання кількості кисневих вакансій і з'являється смуга випромінювання з максимумом в області 1,75 eB. Але утворення ще більшої кількості кисневих вакансій після подальшого відпалу таких плівок у відновлювальній атмосфері водню приводить до суттєвого зростання даного свічення в червоній області спектру.

Великий стоксів зсув (> 1,7 eB) і підвищення (> 0,5 eB) виділених смуг у спектрах люмінесценції при 295 K вказують на існування достатньо сильної електрон-фононної взаємодії, яка сама по собі відображає локальний характер електронних збуджень, що зазнають випромінювальну дезактивацію. Це дає можливість стверджувати, що виділені смуги у спектрах фотолюмінесценції тонких плівок ZnGa₂O₄ з максимумами біля 2,50 eB і 2,85 eB пов'язані з радіаційним розпадом збудження, яке локалізується на комплексі (GaO₆)⁹⁻ і релаксується в нижчі коливні стани.

Висновки

Варіювання умов одержання тонких плівок і використання методу Аленцева-Фока для розділення спектрів люмінесценції, показує, що спектри люмінесценції тонких плівок ZnGa₂O₄ складаються із смуг свічення, які перекриваються, вид і кількість

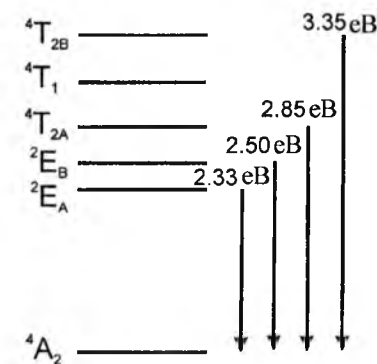


Рис. 5. Діаграма енергетичних рівнів октаедричної структури (GaO₆)⁹⁻ і смуги випромінювання, які спостерігаються у спектрах люмінесценції ZnGa₂O₄.

яких визначається як умовами одержання, так і видом збудження. При цьому смуги люмінесценції з максимумами біля 3,35, 2,85, 2,50 і 2,38 еВ зумовлені електронними переходами між термами 4A_2 , 4T_2 і 2E в октаедричній структурі $(GaO_6)^{9-}$. Смуга червоної люмінесценції з максимумом біля 1,75 еВ пов'язується із свіченням кисневих вакансій.

Бордун О.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки;
Кухарський І.Й. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки;
Бордун Б.О. – студент факультету електроніки.

- [1] I. Ahmad Md., M. Kottaisamy, N. Rama, M.S. Ramachandra Rao, S.S. Bhattacharya, Scripta Mater. 54(2), 237 (2006).
[2] J. S. Kim, H. L. Park, C. M. Chon, H. S. Moon, T. W. Kim. Solid State Commun. 129(3), 163 (2004).
[3] M. Yu, J. Lin, Y. H. Zhou, S. B. Wang, Materials Letters 56(6), 1007 (2002).
[4] S. M. Chung, S. H. Han, Y. J. Kim, Materials Letters 59(7), 786 (2005).
[5] S.-H. Yang, J. Electr. Mater. 33(1), L1 (2004).
[6] L. Zou, X. Xiang, M. Wei, F. Li, David G. Evans, Inorg. Chem. 47(4) 1361 (2008).
[7] W. Zhang, J. Zhang, Y. Li, AZ. Chen, T. Wang, Appl Surf. Sci. 256(14) 4702 (2010).
[8] P. Dhak, U. K. Gayen, S. Mishra, P. Pramanik, A. Roy, J. Appl. Phys. 106(6) 063721 (2009).
[9] M. Takesada, M. Osada, T. Isobe, J. Phys. Chem. Solids 70(2) 281 (2009).
[10] О. М. Бордун, В. Г. Бигдай, И. И. Кухарский, Журн. прикл. спектр. 80(5) 733 (2013).
[11] X.L. Duan, D.R. Yuan, L.H. Wang, F.P. Yu, X.F. Cheng, Z.Q. Liu, S.S. Yan, J. Cryst. Growth 296(2), 234 (2006).
[12] М.В. Фок, Тр. ФИАН 59, 3 (1972).
[13] А.М. Ржевский, Н.И. Макаревич, П.П. Мардилович, Комплекс программ для математической обработки оптических спектров на микро ЭВМ "Электроника ДЗ-28", препринт Ин-та физики АН БССР; № 513 I (1988).
[14] P. M. Aneesh, K. Mini Krishna, M. K. Jayaraj, J. Electrochem. Soc. 156(3), K33 (2009).
[15] Sh. Itoh, H. Toki, Yo. Sato, K. Morimoto, T. Kishino, J. Electrochem. Soc. 138(5), 1509 (1991).
[16] M. Cao, I. Djerdj, M. Antonietti, M. Niederberger, Chem. Mater. 19(24), 5830 (2007).
[17] K.-W. Park, Y.-H. Yun, S.-Ch Choi, J. Electroceram. 17(2-4), 263 (2006).
[18] S.S. Yi, I.W. Kim, J.S. Bae, B.K. Moon, S.B. Kim, J.H. Jeong, Materials Letters 57(4), 904 (2002).
[19] S.-H. Yang, T.-J. Hsueh, Sh.-J. Chang, J. Electrochem. Soc. 152(11), H191 (2005).
[20] J. S. Kim, H. I. Kang, W. N. Kim, J. I. Kim, J. C. Choi, H. L. Park, G.C. Kim, T.W. Kim, Y.H. Hwang, S.I. Mho, M.-C. Jung, M. Han, Appl. Phys. Lett. 82(13), 2029 (2003).

О.М. Bordun, I.Yo. Kukharsky, B.O. Bordun

Luminescence Centers in Thin Films of $ZnGa_2O_4$

Ivan Franko Lviv National University, 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua

Photoexcitation spectra and luminescence of thin films of $ZnGa_2O_4$ under photo-, cathode and X-ray excitation were investigated. Luminescence spectra were factorized on ultimate constituents using Alentsev-Fock method. Emission bands with maximums at 3.35, 2.85, 2.50 and 2.38 eV were referred to the luminescence at the expense of electronic transitions between 4T_2 , 4T_1 , 2E and 4A_2 terms in octahedral complexes $(GaO_6)^{9-}$. It was proposed an energy level diagram with corresponding electronic transitions in such structure. Luminescence band with maximum at 1.75 eV is attributed to oxygen vacancies.

Keywords: zinc gallate, thin films, luminescence, spectrum, energy levels.

УДК 021.315.562

ISSN 1729-4428

Я.П. Салій

Кристаллографічні особливості наноструктур SnTe на поліїміді

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: saliyyaroslav@gmail.com

Виконано статистичний аналіз кристаллографічних кутів елементів поверхні плівок телуриду олова, осаджених на підкладки з поліїміді методом відкритого випаровування у вакуумі. Аналіз зображень, одержаних атомно-силовим мікроскопом, виявив вплив технологічних факторів на особливості форми та просторової орієнтації поверхневих острівців. Показано, що острівці є куполоподібними зі змінюваним відношенням їх висоти до латерального діаметру. Виявлено слабку залежність симетрії острівців від використаних умов осадження.

Ключові слова: телурид олова, атомно-силова мікроскопія, кристаллографія.

Стаття поступила до редакції 14.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Ідентичні періодично розташовані на поверхні твердого тіла кластери використовують для створення джерел когерентного випромінювання інфрачервоного діапазону. Ансамбль квантових точок, у вигляді правильних тригранних $\{100\}$ пірамід PbSe, було сформовано на поверхні PbTe [1]. Змінюючи розмір часток SnTe зі структурою кам'яної солі варіювали ширину забороненої зони [2].

Метод відкритого випаровування у вакуум дозволяє змінюючи умови осадження матеріалу на підкладку управляти розмірами острівців. Застосування сучасних технологій вимагає аналітичних методів отримання достовірних кількісних характеристик поверхневих структур і об'єктів. Атомно-силова мікроскопія (АСМ) високої роздільної здатності надає дані для статистичного аналізу поверхневих утворень.

У роботі досліджували вплив температури і часу осадження на однорідність, симетрію і форму острівців SnTe осадженого на поліїмід використовуючи АСМ зображення поверхні.

I. Матеріали і методи

Плівки SnTe осаджували на поліїміді марки ПМ-1 методом відкритого випаровування у вакуумі за температур підкладки 140 і 200 °С. Технологічні параметри для кожного зразка окремо подано у табл. 1. Зупинку процесу росту здійснювали за допомогою заслінки розташованої між джерелом і підкладкою.

Для дослідження морфології поверхні шарів SnTe

на поліїміді застосовувався метод ACM Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проводились в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія). За результатами АСМ зображень в Excel виконана статистична обробка.

II. Результати експерименту

На АСМ зображенні поверхні плівки спостерігаємо масив тривимірних острівців (рис. 1) куполоподібної форми різного розміру. Зі збільшенням часу осадження при температурі підкладки 140 °С зменшуються як відношення висоти до латерального діаметру об'єктів з 0,4 до 0,1, так і їх концентрація з 10^9 до $5 \cdot 10^8$ см⁻². Однак при температурі підкладки 200 °С зі збільшенням часу осадження навпаки збільшується як відношення розмірів з 0,1 до 0,3, так і концентрація об'єктів з 10^9 до $5 \cdot 10^9$ см⁻².

Таблиця 1
Технологічні параметри осадження плівок SnTe на поліаміді

Зразок	Температура випарника, °С	Температура підкладки, °С	Час осадження, хв.
1	590	140	10
5	590	140	28
13	650	200	4
16	650	200	19

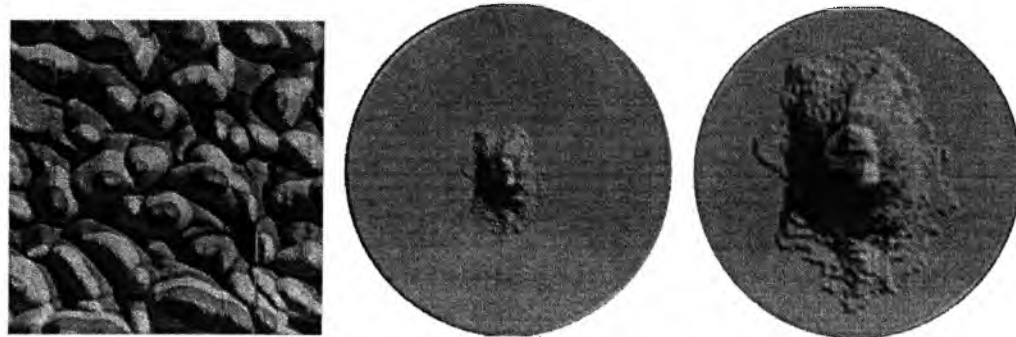


Рис. 1. АСМ – зображення поверхні площею 1 $\mu\text{м}^2$ плівки SnTe на поліїміді та гістограма гномо-стереографічних проєкцій елементів поверхні, поряд центральна частина цієї гістограми. Зразок 16

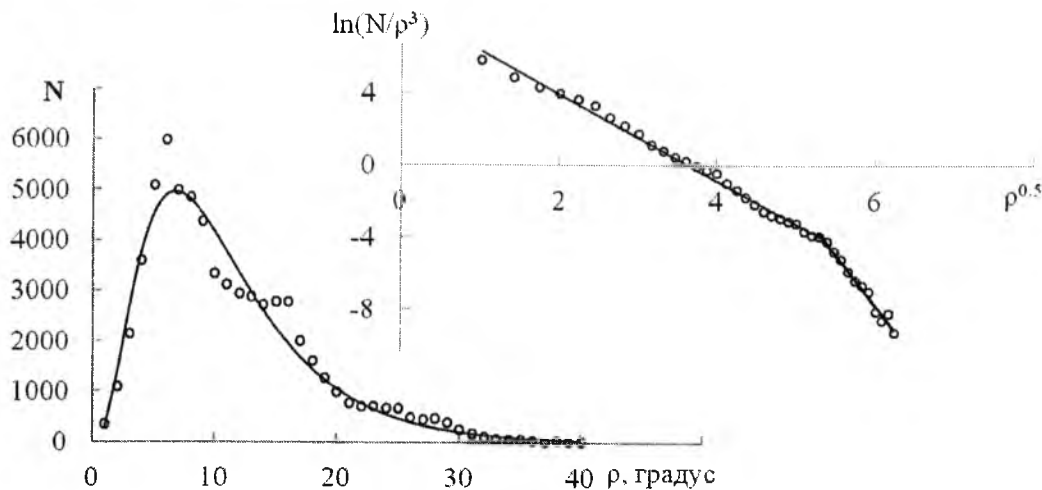


Рис. 2. Розподіл полярного кута для плівки SnTe вирощеної на поліїміді, зразок 13. На вставці графік для залежності у лінеаризованих координатах

Форму об'єктів описує також гістограма гномо-стереографічних проєкцій елементів поверхні (рис. 1). Вона демонструє локалізацію проєкцій біля полюсу і присутність вертикальних осей порядку 3 і 4 для елементів на краю розподілу. Отже поверхню цієї плівки формують пологі піраміди тригональні і тетрагональні в основі.

Гіпотезу про пірамідальну форму об'єктів перевіримо за розподілом полярного кута ρ нормалі до ділянки поверхні плівки (рис. 2), який відображає кількість значень N кута, що потрапляють у інтервал 1° . Зазначимо, що зміна часу і температури осадження, а також температури випарника суттєво не впливає на найбільш ймовірний кут рівний $\sim 10^\circ$. Однак збільшення обох температур на 60°C звужує розподіл у ~ 2 рази, а от зміна часу осадження на ширину розподілу не впливає. Отже, острівці мають пологу форму і при збільшенні температури вона стає виразнішою. Вузкий розподіл відповідає однаковому куту нахилу елементів поверхні сукупності пірамід до площини плівки.

Щоб порівняти розподіли полярного кута, їх апроксимували плавною функцією виду

$$N(\rho) = N_{\max} \rho^\alpha \exp(-\lambda \rho^\beta). \quad (1)$$

В табл. 2 наведено отримані коефіцієнти функції (1). Зауважимо, що апроксимовані точки для певних кутів систематично відхилилися від плавної кривої.

Таблиця 2
Коефіцієнти апроксимації розподілу полярного кута функцією (1)

Зразок	N_{\max}	α	λ	β
1	720	2,9	1,6	0,54
5	1700	2,8	1,7	0,54
13	3600	3,9	2,5	0,54
16	1900	5,3	3,4	0,52

З табл. 2 видно, що коефіцієнт β для всіх залежностей приблизно однаковий і рівний ~ 0.5 . Для першої пари зразків коефіцієнти α і λ також приблизно однакові. Припускаючи що $\alpha = 3$, одержимо можливість лінеаризації експериментальної кривої у координатах $\ln(N/\rho^3)$ від $\rho^{0.5}$

$$\ln(N/\rho^3) = \ln(N_{\max}) - \lambda \rho^{0.5}. \quad (2)$$

На вставці рис. 2 наведено залежність (2). Виявилось, що в цих координатах експериментальні точки можна наблизити двома прямими. Ділянка, яка відповідає малим кутам, у 2 рази більш полого ніж ділянка, яка відповідає великим кутам. Ці ділянки відображають різні площини багатогранників на поверхні плівки.

Для виявлення порядку осі симетрії перпендикулярної до площини плівки скористаємося авто-кореляційною функцією розподілу азимутального кута і Фур'є перетворенням розподілу

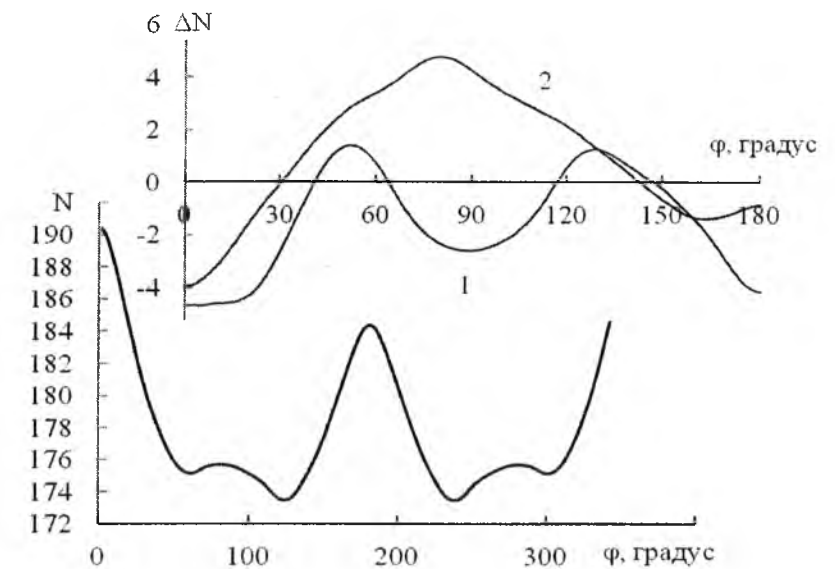


Рис. 3. Авто-кореляційна функція розподілу азимутального кута для плівки SnTe вирощеної на поліїміді, зразок 1. На вставці зміна авто-кореляційної функції азимутального кута для плівок при збільшенні часу осадження для температур осадження 140°C (1) і 200°C (2)

цього кута. На рис. 3. зображена така функція для зразка 1. Зауважимо, що для всіх зразків на куті 180° є максимум, який вказує на переважання у об'єкті осі симетрії порядку 2.

У першій парі зразків (рис. 3, вставка, крива (1)), отриманих при нижчій температурі підкладки, зі збільшенням часу осадження ослаблюється пік на куті 90° , що вказує на зникання осі порядку 4, але з'являються піки на 60° і 120° , що відповідають осям 6 і 3 порядків. Зауважимо, що у зразку 1 кути між нормальними чотирьох граней окремих об'єктів становлять 60° , це відповідає граням системи $\{110\}$. Фур'є перетворення розподілу азимутального кута також дає переважання осі 4 над осями вищого порядку у ~ 3 рази. Кути між трьома гранями деяких об'єктів зразка 5 становлять 45° , 45° , 60° . Це вказує на додаткову присутність площин системи $\{100\}$. За перетворенням Фур'є розподілу азимутального кута залишається переважання осі 4 над віссю 3, але сумірною з віссю 4 стають осі вищих порядків. На авто-модальній функції це відображено піком на куті $\sim 45^\circ$.

Для зразків другої пари (рис. 3, вставка, крива (2)), отриманих при вищій температурі підкладки збільшення часу осадження підсилило піки для всіх згаданих осей симетрії. Фур'є перетворенням вказує на деяке переважання осі порядку 3, а на авто-модальній функції їй відповідає кут 120° . Зауважимо, що кути між нормальними 4 граней окремих об'єктів становлять $\sim 16^\circ$, що відповідає системі $\{105\}$. Кут між нормальними до площин (105) і (015) становить $15,9^\circ$, а полярний кут ρ між площинами (105) і (001) – $11,3^\circ$.

Підвищення температури на 60°C призводить до розмивання піка на куті 180° .

III. Обговорення результатів

Присутність осі симетрії порядку 4 перпендикулярної до поверхні плівки вказує на те, що атомна площина (001) кристалів SnTe із структурою типу NaCl паралельна поверхні підкладки із поліїмідом. При збільшенні температури підкладки домінування одних куполоподібних стрімких форм $\{110\}$ переходить до інших пологих форм $\{105\}$.

Куполоподібні форми острівців відзначалася в [3] при осадженні парів германію на поверхні (001) кремнію за атмосферного тиску і температурі 600°C , коли утворювалися два сімейства менших і більших об'єктів. За умов надвисокого вакууму, при осадженні парів приблизно за тієї ж температури підкладки і темпу росту спостерігався аналогічний бімодальний розподіл розмірів. Тунельна мікроскопія показала, що дрібніші піраміди квадратні в основі різко перетворюються під час росту у значно більші багатогранні купола.

Методом молекулярної динаміки [4, 5] продемонстровано, що в умовах гетеро-епітаксії острівці можуть мати куполоподібну форму. У процесі росту плівки, особливо при коалесценції, відбуваються помітні зміни орієнтації острівців. Виявлено, що під час зрощення відбувається рекристалізація, так що розмір зерен у готовій плівці багато більший середньої відстані між початковими зародками. Отже, чинником, що визначає розмір зерен у готовій плівці, є не первинна концентрація зародків, а процес рекристалізації, що відбувається при коалесценції зародків або острівців.

Форма острівця, що утворюється, залежить від поверхневої рухливості атомів чи молекул. Якщо вона низька, то острівці з'єднуються без істотної

зміни своєї форми. Однак часто рухливість атомів достатня для того, щоб утворений острівцеві зміг змінити рівноважну форму.

Висновки

Запропоновано статистичні методи, що розширюють можливості і підвищують достовірність кількісного аналізу АСМ зображень поверхневих об'єктів.

Показано, що об'єкти, які формують поверхню SnTe на підкладці полііміду, є анізотропними і

куполоподібної форми. При температурі підкладки 140 °С переважають форми {110} і {100}, а при температурі 200 °С – {105}. При малих часах осадження об'єкти є більш ізотропними.

Встановлено, що просторова орієнтація острівців для зазначених умов вирощування є однаковою, атомна площа (001) утворених об'єктів паралельна до площини підкладки.

Салій Я.П. – доктор фіз.-мат. наук, професор, професор кафедри.

- [1] K. Alchalabi, D. Zimin. G. Kistorz and H. Zogg Phys. Rev. Lett. 90, 026104 (2003).
- [2] Xu Ying, Al-Salim Najeh, M. Hodgkiss Justin and D. Tilley Richard Cryst. Growth Des. 11 (7), 2721 (2011).
- [3] G. Medeiros-Ribeiro, A.M. Bratkovski, T.I. Kamins, A.A. Ohlberg, R.S. Williams. Science. 279, 353 (1998).
- [4] В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, Р.П. Барбасов Известия РАН, Серия физическая том 70(7), 1004 (2006).
- [5] В.М. Самсонов, С.Д. Муравьев, М.Ю. Пушкаръ Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования (11), 40 (2005).

Ya.P. Saliy

Crystallographic Features of Nanostructures SnTe on Polyimide

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

It is done the statistical analysis of crystallographic angles of surface elements of tin telluride films deposited on a substrate of polyimide by open evaporation in a vacuum. Analysis of images obtained by atomic force microscope revealed the influence of technological factors on the features of shape and spatial orientation of surface islands. It is shown that the islands are a dome-shaped with changing the ratio of the width to the lateral diameter. Weak dependence of symmetry islands on the deposition conditions is revealed.

Keywords: tin telluride, atomic force microscopy, crystallography.

УДК 021.315.592

ISSN 1729-4428

І.С. Биліна

Механізми структуроутворення та термоелектричні властивості парофазних конденсатів твердого розчину PbTe–Bi₂Te₃ на ситалі

*Кафедра фізики і хімії твердого тіла
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, Email: vanjabylina@gmail.com*

На основі аналізу АСМ-зображень, представлені результати комплексних досліджень механізмів зародження і процесів росту, топології поверхні та термоелектричних властивостей у парофазних конденсатах PbTe–Bi₂Te₃, вирощених на полікристалічному ситалі за сталих температур випарування T_B = 970 К та осадження T_П = 470 К. Час осадження змінювався в межах τ = (15-75) с, а вміст Bi₂Te₃ складав 1-5 мол.%. Визначено залежності структурних характеристик (середні розміри нанокристалітів, швидкості їх зміни у латеральному (D_с, D_с/τ) та нормальному (h_с, h_с/τ) напрямках до поверхні підкладки) та термоелектричних параметрів (питома електропровідність (σ), холлівська концентрація (n) та рухливість (μ) носіїв, термо-ЕРС (S) та питома термоелектрична потужність (S₂σ)) конденсатів PbTe–Bi₂Te₃ від умов їх отримання.

Ключові слова: наноструктури, парофазний конденсат, плюмбум телурид, твердий розчин, кінетика росту, термоелектрика.

Стаття постуила до редакції 25.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Прогрес сучасної науки і техніки нерозривно пов'язаний із успіхами як у розвитку і вдосконаленні технології отримання традиційних напівпровідникових матеріалів, так і в розробці та дослідженні нових напівпровідникових структур.

Плюмбум телурид і тверді розчини на його основі, зарекомендували себе ефективними промисловими матеріалами для застосування в термоелектриці [1-3]. Зокрема PbTe – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) К [1,4]. Тверді розчини на основі PbTe і телуридів елементів V групи Періодичної системи, зокрема Ві, дозволяють отримати матеріал із покращеними параметрами, необхідними для створення термоелектричних модулів.

Застосування характерних особливостей речовини, що проявляються на відстанях декілька нанометрів, створює цілком нові можливості для їх застосування в різних областях техніки і напрямках науки [5].

В процесі дослідження було виявлено нові цікаві фізичні явища, наприклад квантовий ефект Холла

[6,7], і деякі інші квантово-розмірні ефекти [8]. Всі ці результати могли бути отримані тільки при детальному дослідженні механізмів епітаксійного росту, і саме на цьому зосереджена основна увага сучасних досліджень самоорганізованого росту у нанотвореннях.

Тонкоплівковий і нанорозмірний конденсат PbTe–Bi₂Te₃ відкриває нові можливості його практичного використання, зумовленні особливостями формування окремих наноструктур і проявом квантових осциляційних ефектів у товщинних залежностях термоелектричних параметрів [9].

Для отримання тонкоплівкових конденсатів широко використовуються парофазні вакуумні технології [1,10]. При їх реалізації, як правило, мають місце морфологічні зміни поверхні нарощуваних шарів за рахунок механічних напружень, які зумовлені невідповідностями у сталих ґраток, коефіцієнтів лінійного розширення конденсатів та підкладок, на які вони наносяться.

В даній роботі представлено результати комплексного дослідження механізмів зародження і процесів росту, топології поверхні та термоелектричних властивостей у парофазних конденсатах PbTe–Bi₂Te₃, вирощених на полікристалічному ситалі.

I. Методика експерименту

Парофазні конденсати PbTe–Bi₂Te₃ отримували за допомогою методу відкритого випарування у вакуумі на підкладки із ситалу. В якості наважки використовувався наперед синтезований твердий розчин PbTe–Bi₂Te₃. Вміст Bi₂Te₃ варіювався в межах (1-5) мол.%. Температура випарування складала T_B = 970 K, а температура осадження (підкладок) – T_П = 470 K відповідно. Товщину отриманого конденсату задавали часом осадження в межах τ = (15-75) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІИ-4.

Особливості рельєфу поверхні зразків визначали методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimention 3000 (DigitalInstruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних

кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм. Квадратне поле конденсату розміром 1 мкм² представлено масивом 512² точок.

За результатами АСМ-досліджень у середовищі програми Gwyddion було визначено середні та максимальні розміри наноструктур у нормальному напрямках, а також середню шорсткість R_c поверхні конденсатів (табл.1). На основі отриманих даних, використовуючи програму OriginPro 8.5.1, побудовано залежності даних характеристик, та величини швидкості їх зміни від технологічних факторів.

Фазовий склад матеріалу визначали методами рентгенографії на установці ДРОН-3 у хромовому випромінюванні за методом порошків у геометрії Бреґга-Брентано в діапазоні кутів сканування

Таблиця 1

Технологічні фактори і структурні параметри парофазних конденсатів PbTe–Bi₂Te₃, осаджених на підкладки із ситалу. Температура випарування T_B = 970 K, температура осадження T_П = 470 K.

№ зразка	Матеріал	τ, с	d*, нм	h _{max} *, нм	h _{ср} *, нм	D _{max} *, нм	D _{ср} *, нм	R _c *, нм
4	PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	15	270	44	13	64	31	1,63
5	PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	30	405	75	23	69	44	2,28
6	PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	45	540	95	34	70	43	2,85
7	PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	60	810	94	33	93	56	2,81
8	PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	75	1215	69	36	62	38	2,64
13	PbTe + 3% Bi ₂ Te ₃	75	1215	129	39	128	88	2,66
14	PbTe + 3% Bi ₂ Te ₃	60	1000	131	35	157	78	2,26
15	PbTe + 3% Bi ₂ Te ₃	30	270	65	21	75	45	1,98
16	PbTe + 3% Bi ₂ Te ₃	15	162	35	12	61	41	1,68
21	PbTe + 1% Bi ₂ Te ₃	75	2025	287	102	385	162	2,56
22	PbTe + 1% Bi ₂ Te ₃	60	918	69	34	183	100	1,47
23	PbTe + 1% Bi ₂ Te ₃	30	634	49	24	110	63	1,38
24	PbTe + 1% Bi ₂ Te ₃	15	405	54	14	73	39	2,16

Примітка: τ – час осадження; d* – товщина конденсату; h_{max}, D_{max} і h_{ср}, D_{ср} – максимальні і середні нормальні та латеральні розміри наноструктур відповідно; R_c – середня шорсткість.

Таблиця 2

Термоелектричні параметри парофазних структур PbTe–Bi₂Te₃, осаджених на підкладки із ситалу при технологічних факторах згідно таблиці 1.

№ зразка	Матеріал	σ, Ом ⁻¹ см ⁻¹	n, см ⁻³	μ, см ² /В·с	S*, мкВ/К	S ² σ*, мкВт/К ² см
4	PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	59	5,5·10 ¹⁹	7	-146	1,2
5	PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	124	1,1·10 ²⁰	7	-123	1,9
6	PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	203	4,2·10 ¹⁹	30	-173	6,1
7	PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	203	1,1·10 ¹⁸	1169	-150	4,6
8	PbTe + 5% Bi ₂ Te ₃	43	1,5·10 ¹⁷	1794	-137	0,8
13	PbTe + 3% Bi ₂ Te ₃	253	2,7·10 ²⁰	6	-68,2	1,2
14	PbTe + 3% Bi ₂ Te ₃	245	1,2·10 ²⁰	12	-72,1	1,3
15	PbTe + 3% Bi ₂ Te ₃	303	1,2·10 ²⁰	15	-113	3,8
16	PbTe + 3% Bi ₂ Te ₃	4	1,6·10 ¹⁹	2	-472	0,9
21	PbTe + 1% Bi ₂ Te ₃	211	1,2·10 ¹⁹	114	-275	15,9
22	PbTe + 1% Bi ₂ Te ₃	178	5,1·10 ¹⁸	220	-318	18,0
23	PbTe + 1% Bi ₂ Te ₃	149	3,8·10 ¹⁸	244	-387	22,4
24	PbTe + 1% Bi ₂ Te ₃	139	3,7·10 ¹⁸	234	-409	23,2

Примітка: σ* – питома електропровідність; n* і μ* – концентрація і рухливість носіїв відповідно; S* – коефіцієнт термо-ЕРС; S²σ* – термоелектрична потужність.

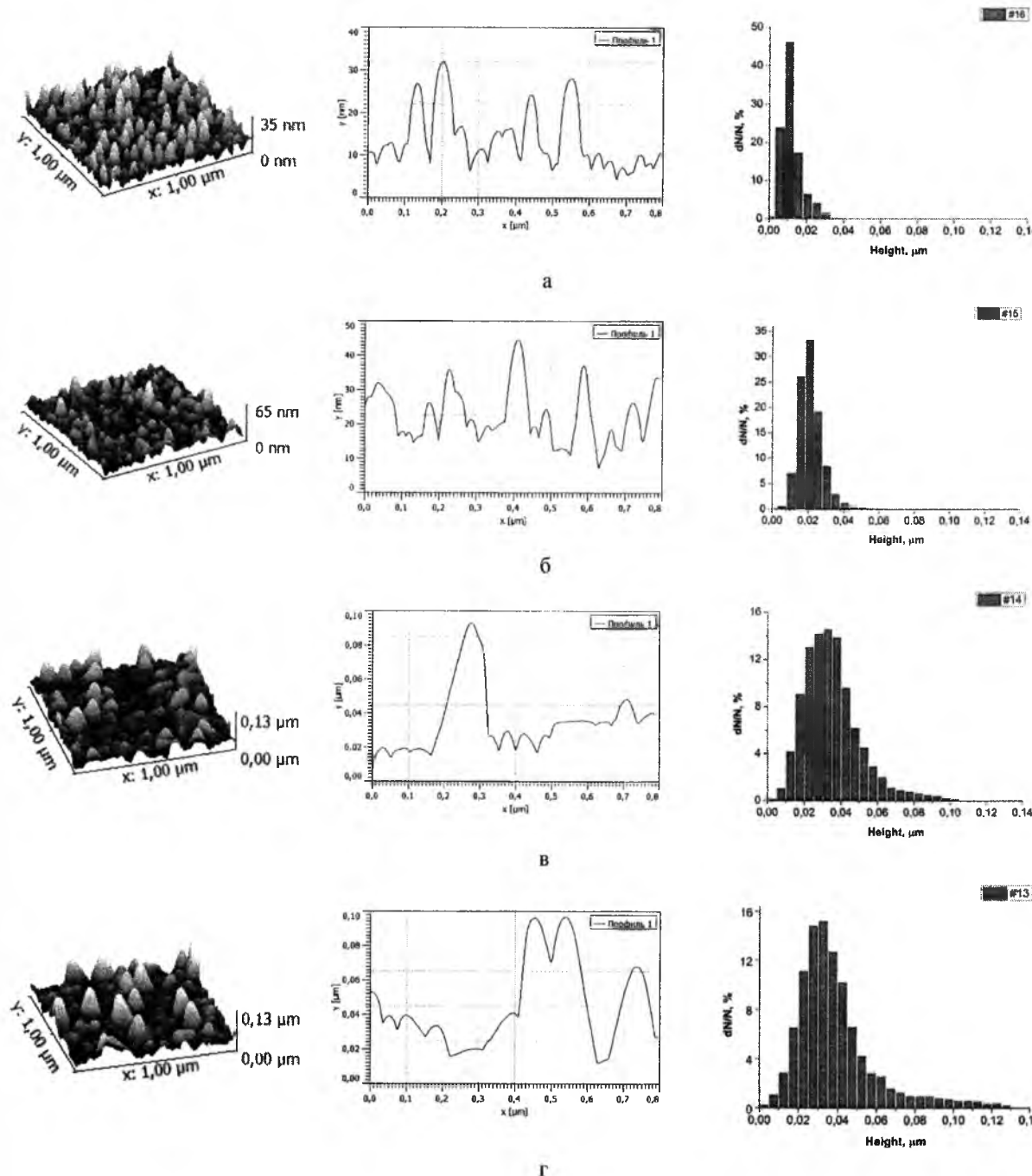


Рис.1. 3D АСМ-зображення (I) профілограми (II) та гістограми розподілу наноструктур за висотами (III) парофазних конденсатів PbTe–3мол.% Bi₂Te₃, отриманих на підкладках із ситалу при часі осадження τ, с: 15 (а, №16), 30 (б, №15), 60 (в, №14), 75с (г, №13); T_B = 970 K, T_П = 470 K.

20° ≤ 2θ ≤ 110°. Обробка результатів рентгенофазового аналізу проводилася із використанням повнопрофільного методу Рітвелда із застосуванням програмного пакету FulProf.

Вимірювання електричних параметрів плівки 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 півки срібла. Струм через зразки складав ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівки при індукції 1,5 Тл. Отримані результати наведені у таблиці 2.

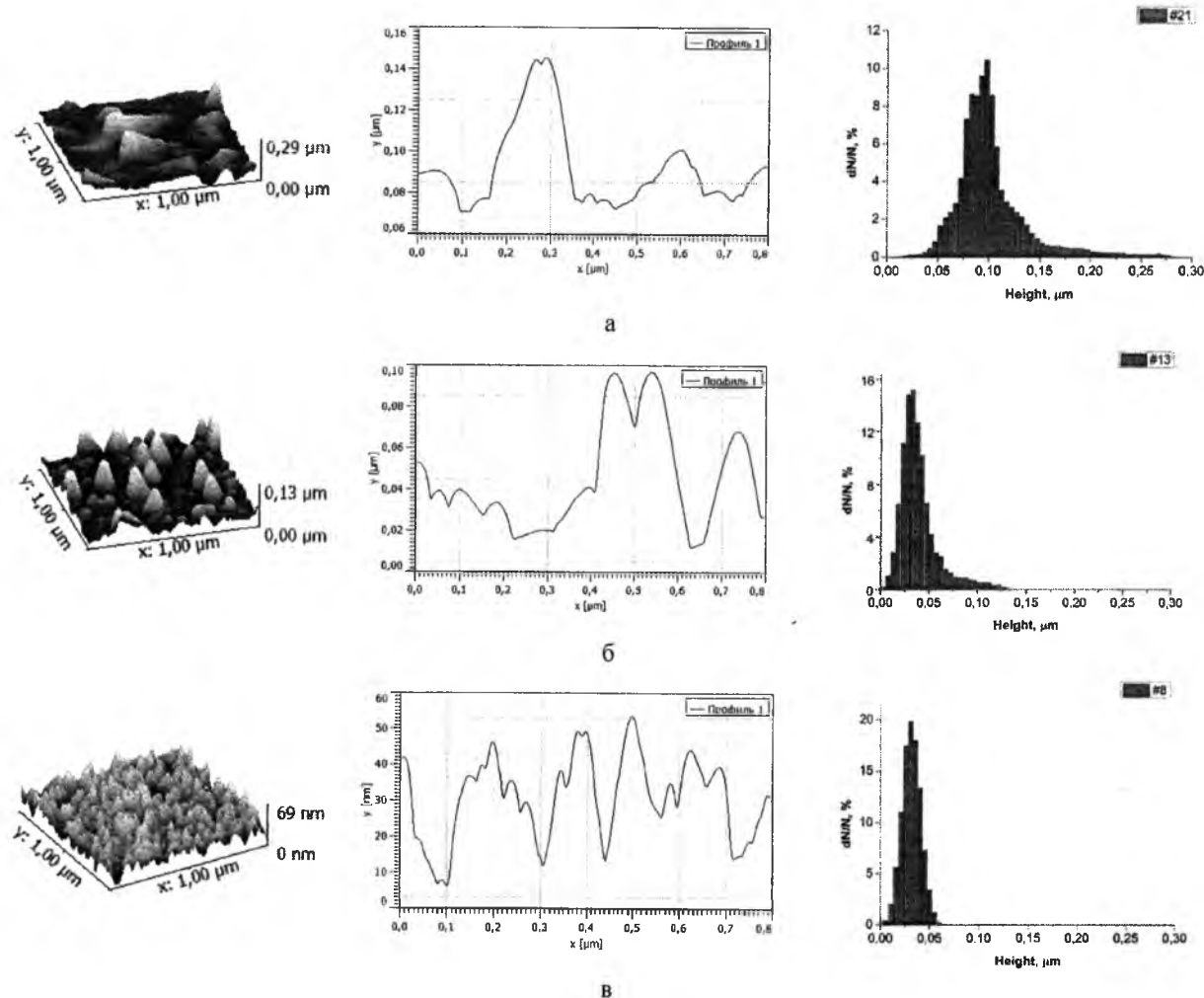


Рис.2. 3D АСМ-зображення (I), профілограми (II) та гістограми розподілу наноструктур за висотами (III) парофазних конденсатів PbTe–Bi₂Te₃, отриманих на підкладках із ситалу при вмісті Bi₂Te₃, мол. %: 1 (а, №21), 3 (б, №13), 5 (в, №8); T_B = 970 К, T_{II} = 470 К, τ = 75 с.

II. Результати досліджень та їх аналіз

2.1. Механізми зародження та топологія поверхні конденсатів. Механізми зародження і росту тонкоплівкових наноструктур є досить складними процесами [11]. При формуванні конденсатів основними етапами є адсорбція, десорбція, зародкоутворення, ріст і коалесценція двовимірних острівців. Вертикальний (в напрямку до підкладки) ріст відбувається в результаті поступового заповнення одного шару за іншим. Розрізняють три механізми зародження тонкоплівкових конденсатів. Перший, зародковий механізм росту Фолмера-Вебера, реалізується на атомно-гладких щільно упакованих гранях ідеального кристала. Такими гранями являються грані із малими індексами Міллера. Ріст плівок в цьому випадку відбувається через початкове формування двовимірних чи тривимірних зародків, які в подальшому розростаються в суцільну плівку на поверхні підкладки. Другий, пошаровий механізм

зародження (механізм Франка-ван-дер-Мерве), реалізується при наявності на поверхні підкладки нерівностей, джерелом яких являється природна шорсткість граней з великими індексами Міллера. При даному механізмі відсутня необхідність в утворенні зародків. Проміжним, між відзначеними вище двома, є механізм зародження Странскі-Крастанова, який передбачає на початкових етапах осадження утворення так званого змочуючого шару з подальшим ростом тривимірних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій [9].

Так, на рис. 1, 2 та таблиці 1 представлено деякі результати АСМ-досліджень поверхні конденсатів PbTe–Bi₂Te₃/ситал. На рис.1 наведено 3D АСМ-зображення (I) профілограми (II) та гістограми розподілу наноструктур за висотами (III) парофазних конденсатів PbTe–3мол.% Bi₂Te₃, отриманих при різному часі осадження. Як бачимо із 3D АСМ-зображень, для даного вмісту Bi₂Te₃ збільшення часу осадження від 15 с (рис.1, I-а) до 75 с (рис.1, I-г) призводить до поступового збільшення максимальних висот від h_m = 35 нм до h_m = 130 нм.

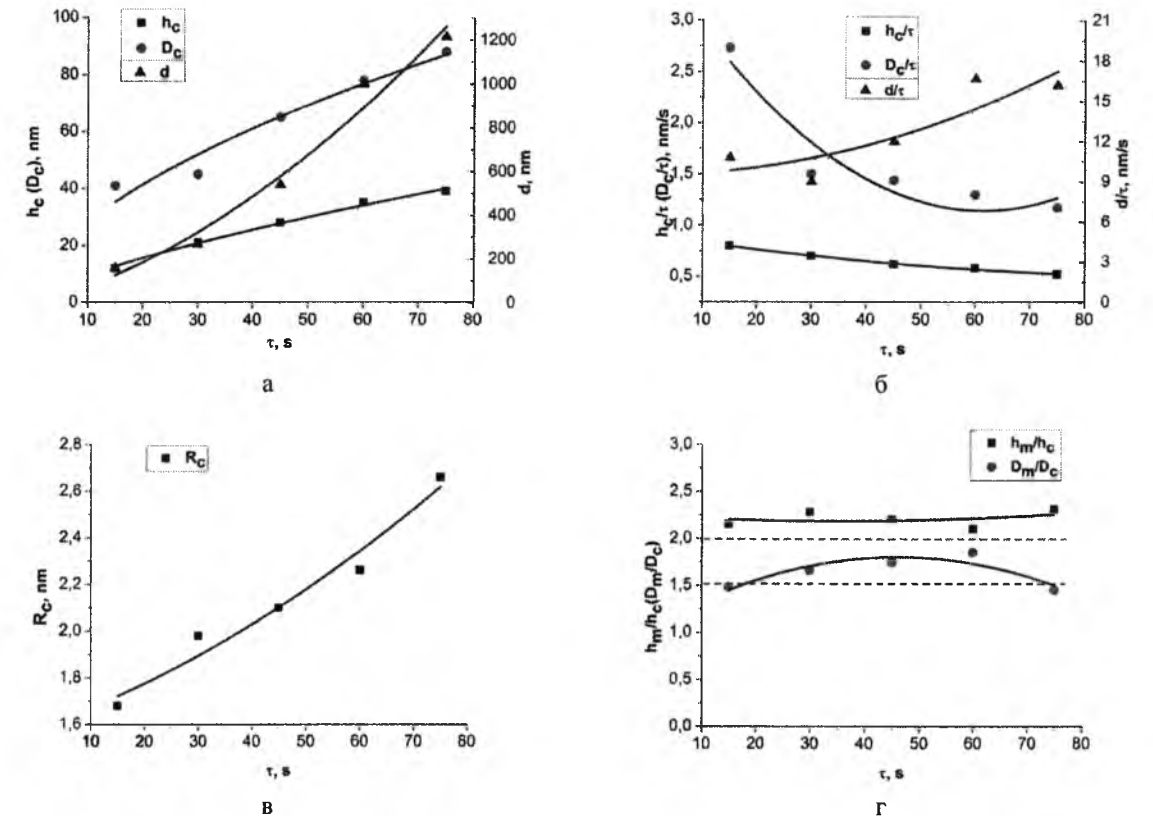


Рис. 3. Залежності середніх нормальних h_c (■) та латеральних D_c (●) розмірів нанокристалів і товщини плівок d (▲) (а), швидкості їх росту h_c/τ (■) та D_c/τ (●) і швидкості осадження d/τ (▲) (б), середньої шорсткості R_c (▲) (в), а також відношень максимальних до середніх нормальних h_m/h_c (■) і латеральних D_m/D_c (▲) (г) розмірів для парофазних конденсатів PbTe–3мол.% Bi₂Te₃ на підкладках із ситалу від часу осадження τ, с; T_B = 970 К, T_{II} = 470 К.

Простежується також збільшення і максимальних латеральних розмірів D_m. При чому, порівнюючи (рис.1, I-в) і (рис.1, I-г) має місце однакове значення максимальних висот, в той час, як латеральні розміри збільшуються при збільшенні часу осадження. Такий ефект пояснюється особливістю механізму зародження, а саме механізмом Фольмера-Вебера, коли спочатку відбувається утворення тривимірних зародків, їх розростання, а згодом і злиття. Для кращої наочності побудовано гістограми розподілу наноструктур за висотами (рис.1, 2; III), а також залежності середніх нормальних h_c та латеральних D_c розмірів від часу осадження (рис.3-а). Відбувається збільшення середніх розмірів із збільшенням часу осадження.

Для виявлення впливу величини вмісту домішки Bi₂Te₃ на топологію отриманих конденсатів, проведено порівняльний аналіз на рис.2. Так, за сталого часу осадження, при збільшенні вмісту домішки від 1мол.% Bi₂Te₃ до 5мол.% Bi₂Te₃ має місце зменшення максимальних нормальних h_m (від 290 нм до 69 нм) та латеральних D_m (від 385 нм до 62 нм) розмірів відповідно. Таку суттєву різницю можна пояснити зміною параметра градки осаджуваного матеріалу при зміні вмісту домішки Bi₂Te₃, внаслідок чого виникає різна величина механічних напружень.

Кінетика росту нанокристалів. Контрольоване вирощування тонкоплівкових структур з потрібними властивостями можна реалізувати процесами росту. Опис реальної кінетики формування зародків нової фази і подальше заповнення ними осаджуваної поверхні – одна із основних задач теорії поверхневих фазових переходів першого роду [12]. Важливим моментом будь-якої теорії є нелінійний зворотній зв'язок між перенасиченням і функцією розподілу острівців нової фази за розмірами, адже кластери, що ростуть, поглинають інші адатоми, тим самим зменшуючи перенасичення, від якого залежить швидкість їх формування і росту [13]. В роботі [14] досліджується кінетична модель росту тонкої плівки на твердій підкладці за умови двовимірного зародкоутворення. В умовах великих перенасичень газоподібної фази отримані розв'язки для функції розподілу острівців за розмірами на початковому етапі росту, ступеня заповнення підкладки на етапі коалесценції, швидкості вертикального росту плівки та шорсткості її поверхні. Дані розв'язки виражають структурні характеристики плівки через фізичні константи системи та параметри росту, зокрема, температур випарування і підкладки, а також тривалості осадження.

Оскільки рівняння еволюції для функції розподілу острівців за розмірами являється рівнянням першого

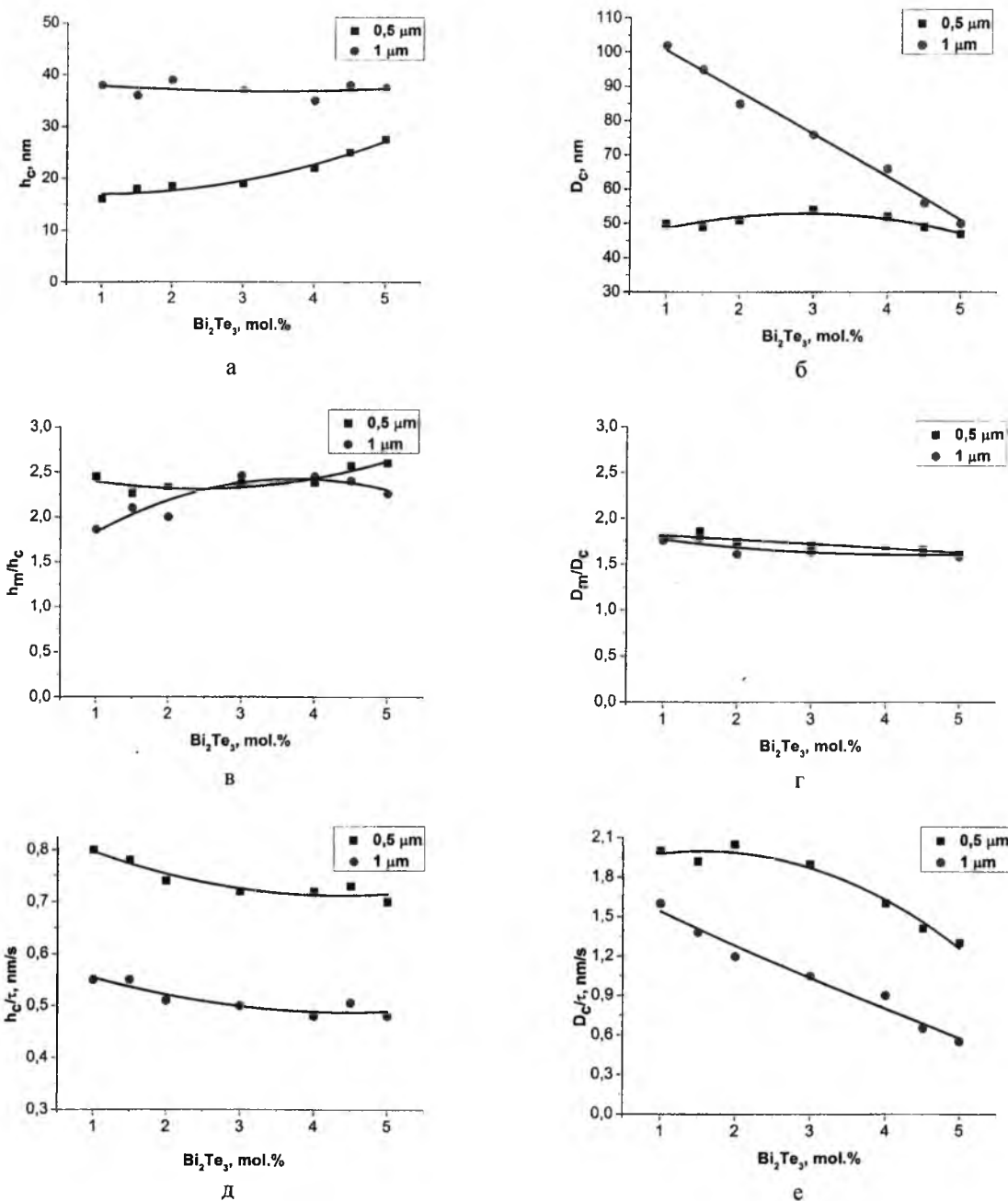


Рис.4. Залежності середніх нормальних h_c (а) та латеральних D_c (б) розмірів нанокристалів, відношень їх максимальних до середніх нормальних h_m/h_c (в) та латеральних D_m/D_c (г) розмірів, а також швидкості росту нормальних h_c/τ (д) і латеральних D_c/τ (е) розмірів парофазних конденсатів $PbTe-Bi_2Te_3$ на підкладках із ситалу від процентного вмісту Bi_2Te_3 для товщин 0,5 (■) і 1 (●) мкм; $T_B = 970$ К, $T_{II} = 470$ К.

порядку із стаціонарними граничними умовами біля нуля, то воно приймає вигляд

$$f(\rho, t) = cN \exp\left\{c[\rho - \rho_*(t)] - e^{c[\rho - \rho_*(t)]}\right\} \quad (1)$$

де ρ – середній розмір острівців; $\rho_*(t)$ – середній розмір острівців, що зародилися при максимальному перенасиченні; c – деяка константа; N – густина острівців.

Біля максимуму $\rho_*(t)$ функція розподілу (1) має гаусівський вигляд, а ширина розподілу за розмірами

$$\Delta\rho \approx \frac{2\sqrt{2}}{c} \propto \frac{1}{V} \exp\left(-\frac{2\lambda - E_D}{k_B T}\right) \quad (2)$$

зменшується із збільшенням швидкості осадження та зниженням температури підкладки. Тут V – швидкість осадження; λ – теплота фазового переходу; k_B – стала Больцмана; T – температура осадження; E_D – активаційний бар'єр дифузії.

Для повного опису процесу росту острівців здійснено аналіз їх середніх розмірів як функції часу, в результаті чого було введено безрозмірну величину x :

$$x \equiv (1-D)V(t-t_*) \quad (3)$$

де D – десорбційний член. Фізичним змістом змінної x є кількість сформованих моношарів матеріалу за

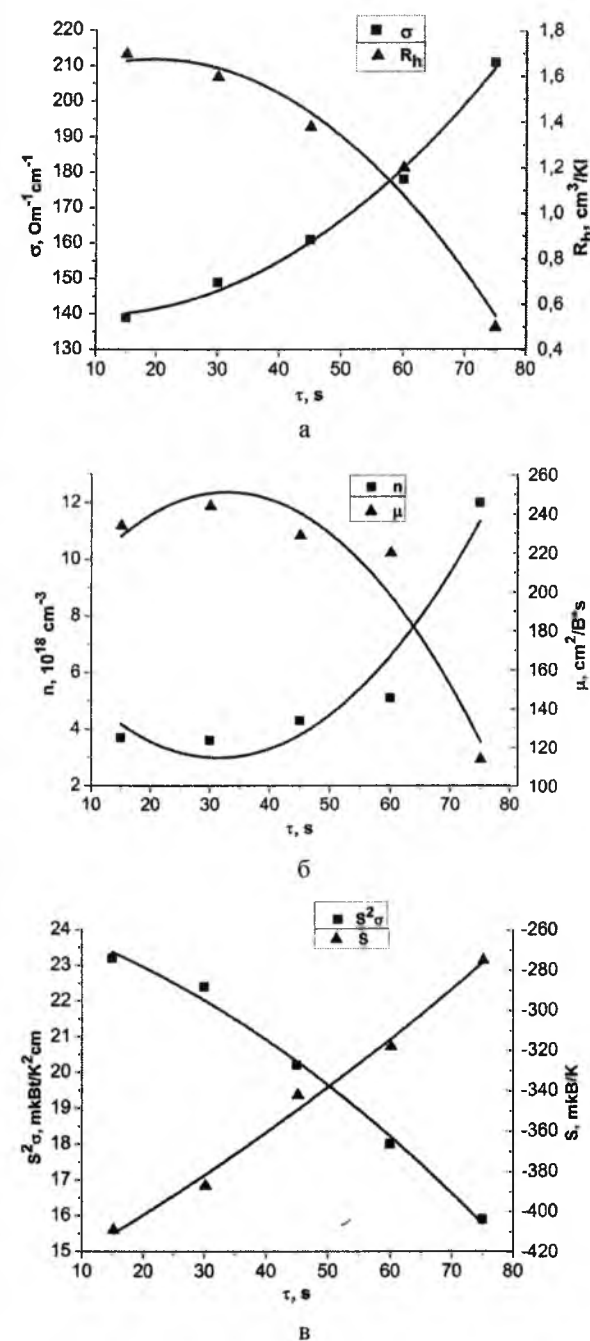


Рис.5. Залежність питомої електропровідності σ (■), коефіцієнта Холла R_H (▲) (а), концентрації n (■) і рухливості носіїв μ (▲) (б), термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (■) та коефіцієнта Зеебека S (▲) (в) парофазних конденсатів $PbTe-1\text{mol.}\%Bi_2Te_3$ на підкладках із ситалу від часу осадження τ , с; $T_B = 970$ К, $T_{II} = 470$ К.

час t з врахуванням десорбції D і затримки нуклеації острівців t_* . Розв'язок (3) для середнього розміру показує що на самому початку осадження кластери ростуть дуже швидко, виходячи за час $t_g \approx (\Phi_*/\Phi_{max})\tau_A \sim \varepsilon\tau_A$ на асимптотику

$$\rho_*(x) = \sqrt{\frac{\Phi_*\theta_{eq} + x}{\sigma N}} \quad (4)$$

де Φ_{max} – перенасичення газоподібної фази, Φ_* – перенасичення по адатомах; τ_A – час життя адатома; σ – площа, що займає один адатом на поверхні; θ_{eq} – величина рівномірної заповненості поверхні адатомами.

Через час $t \sim 5t_g$ після початку зародження має місце закон, за яким середній розмір острівців росте пропорційно $(t-t_*)^{1/2}$: $\rho = (x/\sigma N)^{1/2}$

В зв'язку з цим, в нашому дослідженні залежності середніх нормальних h_c та латеральних D_c розмірів від часу було апроксимовано функцією виду $y = ax^b$, де $y = h_c, D_c, a$ – деякий коефіцієнт пропорційності ($a = h_0, D_0$), $x = \tau, b$ – показник степеня. У результаті було отримано значення b для середніх нормальних розмірів h_c , яке становило $b = 0,7 \pm 0,16$, що наближено можна вважати $b \approx 1/2$. Для середніх латеральних розмірів D_c показник степеня рівний $b = 0,54 \pm 0,08$, тобто і в цьому випадку $b \approx 1/2$. Отже, ріст середніх нормальних h_c та латеральних D_c розмірів наноструктур $PbTe-Bi_2Te_3$ справді пропорційний $\tau^{1/2}$, що підтверджується експериментально.

Також побудовано залежності від часу товщин конденсатів d (рис.3 – а – ▲) і шорсткості поверхні (рис.3 – в). Їхні значення адекватно збільшуються із збільшенням тривалості осадження.

Для того, щоб більш детально проаналізувати результати дослідження процесів структуроутворення, а також кінетику росту у парофазних конденсатах $PbTe-Bi_2Te_3$, побудовані залежності швидкості осадження d/τ конденсату, швидкості росту латеральних D_c/τ і нормальних h_c/τ розмірів від часу τ (рис.3 – б). При збільшенні тривалості осадження спостерігається зростання швидкості осадження d/τ конденсату (рис.3 – б – ▲). Оскільки інтенсивність парофазного потоку не міняється, то єдиним логічним поясненням даної залежності є те, що на початкових стадіях осадження, коли процеси ще не зрівноважились, має місце значна десорбція (ревипарування). Лише досить мала частка атомів, які потрапили на поверхню із газової фази за даних умов встигають зв'язатися із поверхнею підкладки. Тобто, можна сказати, що на початковій стадії осадження для даного складу твердого розчину мають перевагу дифузійні процеси та процеси ревипарування. При збільшенні тривалості осадження, коли на поверхні підкладки вже є певна кількість конденсату інтенсивність ревипарування зменшується і відповідно, збільшується швидкість осадження. Що стосується швидкості росту середніх нормальних h_c/τ (рис.3 – б – ■) та латеральних D_c/τ (рис.3 – б – ●) розмірів, то вона зменшується із збільшенням часу осадження. Це пояснюється тим, що при збільшенні тривалості осадження наноструктури стають більш масивнішими і відповідно кожне приєднання однакової кількості атомів чи кластерів до певного острівця вноситиме все меншу частку у ріст даної наноструктури в нормальному чи латеральному напрямку.

Що стосується залежності розмірів та швидкостей

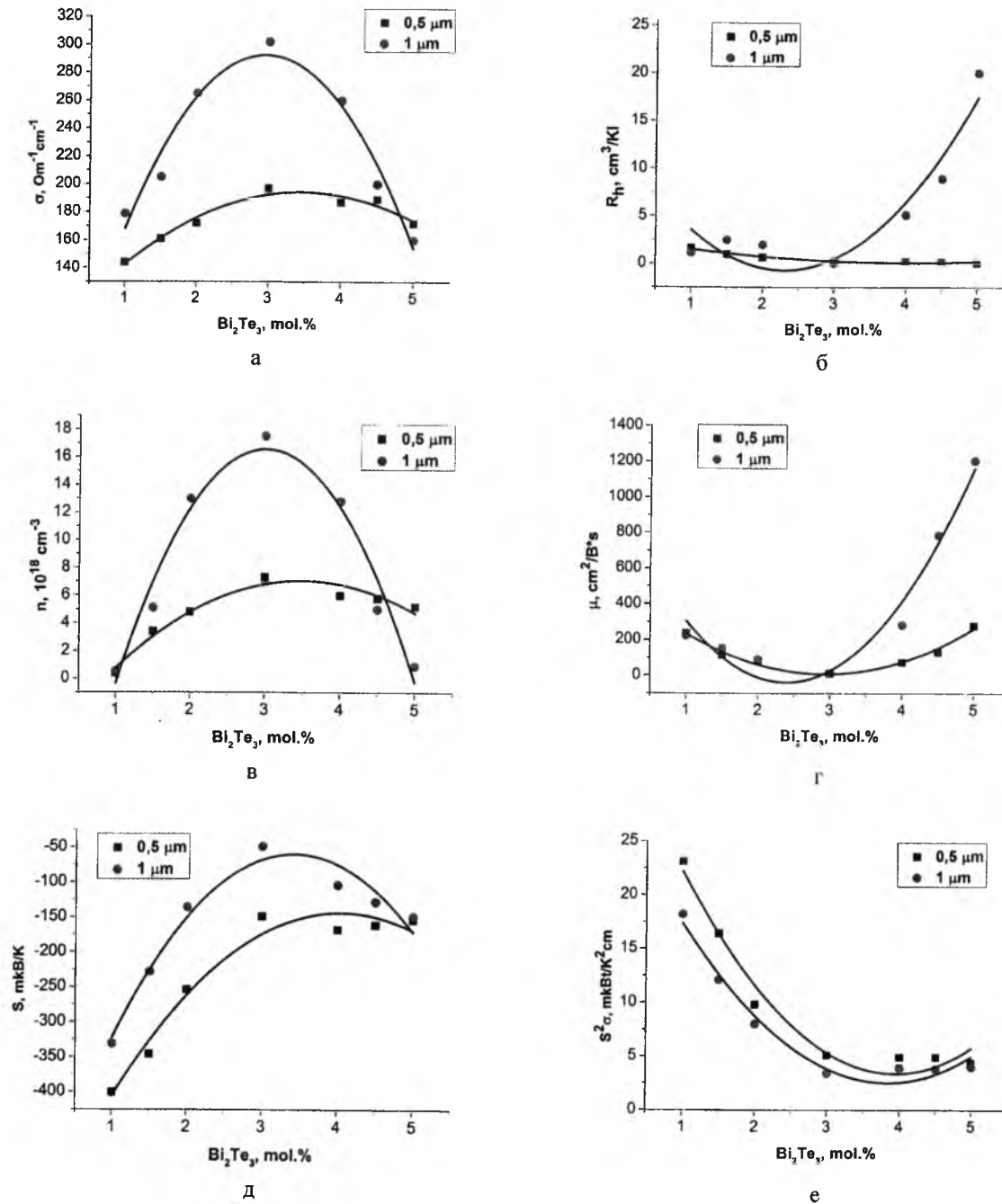


Рис.6. Залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта Холла R_h (б), концентрації n (в), рухливості μ (г), термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (д) та коефіцієнта Засека S (е) парофазних конденсатів $PbTe-Bi_2Te_3$ на підкладках із ситалу від процентного вмісту Bi_2Te_3 для товщин 0,5 (■) і 1 (●) мкм; $T_B = 970$ К, $T_P = 470$ К.

росту від фазового складу твердого розчину, то можна зауважити наступне. При збільшенні вмісту Bi_2Te_3 від 1 мол.% до 5 мол.% значення середніх нормальних розмірів h_c (рис.4 – а) для товщини $d = 0,5$ мкм (■) збільшується, а для товщин $d = 1$ мкм (●) залишається практично незмінним. Для середніх же латеральних розмірів D_c (рис.4 – б) спостерігається протилежна тенденція. При збільшенні вмісту Bi_2Te_3 від 1 мол.% до 5 мол.% для товщини $d = 0,5$ мкм (■) дане значення залишається практично незмінним, а для товщин $d = 1$ мкм (●) зменшується. Натомість швидкості росту середніх нормальних h_c/τ (рис.4 – д)

та латеральних D_c/τ (рис.4 – е) розмірів як для товщин $d = 0,5$ мкм (■), так і для $d = 1$ мкм (●) поступово зменшуються.

2.3. Оствальдівське дозрівання. Результати, отримані при дослідженні формування наноструктур у твердому розчині $PbTe-Bi_2Te_3$ можна також проінтерпрувати із позиції реалізації оствальдівського дозрівання. Так, згідно теорії, закладеної у роботах Оствальда [15], Ліфшица і Сльозова [16], Вагнера (ЛСВ) [17], Венгреневича [18] стосовно поверхневих дискретних систем і, зокрема, острівцевих плівок і напівпровідникових

гетероструктур з квантовими точками, розрізняють дифузійний процес росту кластерів і процес, контрольований швидкістю утворення хімічних зв'язків на їх поверхні. Обидва процеси можуть реалізовуватися одночасно за умови, якщо електронні процеси утворення хімічних зв'язків – електронного і дифузійного – порівняні між собою. При цьому загальний потік j адатомів буде дорівнювати сумі дифузійного j_i і вагнерівського (електронного) j_e потоків $j = j_i + j_e$. За умови, що

$$x = \frac{j_e}{j}, 1 - x = \frac{j_i}{j}, \frac{j_e}{j_i} = \frac{x}{1-x}, \quad (5)$$

x буде визначати частку j_e у загальному потоці j , а $(1-x) - j_i$ у загальному потоці j відповідно.

Згідно [18], відношення критичного радіуса r_k , який у рамках теорії ЛСВ співпадає з середнім радіусом кластера $r_k = \langle r \rangle$, до максимального розміру r_g пов'язане із часткою вагнерівського потоку x у загальному потоці співвідношенням

$$\frac{r_g}{r_k} = \frac{2+x}{1+x}. \quad (6)$$

При $x=1$ ріст кластерів повністю контролюється коефіцієнтом об'ємної дифузії

$$\frac{r_g}{r_k} = \frac{3}{2}, \quad (7)$$

а при $x=0$, процес повністю контролюється кінетикою переходу через межу розділу кластер-матриця і

$$\frac{r_g}{r_k} = 2. \quad (8)$$

Визначивши максимальні $h_m(D_m)$ та середні $h_c(D_c)$ нормальні (латеральні) розміри наноструктур твердого розчину $PbTe-Bi_2Te_3$ та їхнє відношення як для випадку змінного часу осадження (рис. 3 – г), так і для різного вмісту Bi_2Te_3 (рис. 4 – в,г) можна зробити висновок, що в нашому випадку має місце реалізація двох процесів – вагнерівського і дифузійного. При цьому, якщо латеральний ріст наноструктур реалізується із домінуванням дифузійних кінетичних процесів ($D_m/D_c \approx 1.5$, рис. 3 – г – ●; рис.4 – г), то у нормальному – за рахунок вагнерівських електронних ($h_m/h_c \geq 2$, рис. 3 – г – ■; рис.4 – в). У останньому випадку формування нанокристалів реалізується за рахунок «терас росту», при якому роль хімічних зв'язків є домінуючою.

2.3. Термоелектричні властивості. Введення Bi_2Te_3 зумовлює активну донорну дію у плюмбум телуриді, яка проявляється у значному зростанні концентрації електронів аж до $\sim 10^{19}-10^{20}$ см⁻³ (табл.2). Маючи на увазі, що вмісту у $PbTe$ може проявляти амфотерні властивості, які проявляються у тому, що замішуючи плюмбум у катіонній підгратці ($Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Pb}^+$) він є донором, а аніонній ($Bi^{3-} \rightarrow Bi_{Te}^-$) – акцептором, можна стверджувати про те, що у нашому випадку домінує перший механізм легування. Це, в свою чергу, у певній мірі, зумовлює

достатньо високе, як для плівок, значення питомої електропровідності (табл.2; рис.5–а, ■; рис.6–а). При чому, в результаті збільшення тривалості осадження $\tau = (15-75)$ с, спостерігається збільшення значення питомої електропровідності σ від 139 Ом⁻¹см⁻¹ до 211 Ом⁻¹см⁻¹ (рис.5–а, ■) для конденсату $PbTe-1$ мол.% Bi_2Te_3 . Така поведінка питомої електропровідності від часу τ є цілком закономірною, оскільки відбувається аналогічне збільшення холлівської концентрації носіїв струму n (рис.5–б, ■), які експериментально визначаються незалежно. Встановлена особливість збільшення концентрації при збільшенні тривалості осадження пояснюється тим, що за даних умов десорбція з поверхні конденсату халькогену Te перевищує десорбцію металічної компоненти. Коефіцієнт Холла R_h при збільшенні часу має спадний характер (рис.5–а, ▲).

Що стосується холлівської рухливості носіїв струму μ , то для $PbTe-1$ мол.% Bi_2Te_3 при збільшенні часу осадження $\tau = (15-75)$ с вона зменшується (рис.5–б, ▲). Але якщо подивитися на її залежність від часу для 3- та 5 мол.% Bi_2Te_3 (табл.2), то бачимо, що якщо для 3 мол.% Bi_2Te_3 рухливість має максимальне значення в середньому інтервалі часів осадження, то для 5 мол.% Bi_2Te_3 вона зростає у всьому інтервалі $\tau = (15-75)$ с.

Слід відмітити також те, що тонкоплівковий конденсат $PbTe-Bi_2Te_3$ характеризується n-типом провідності. Коефіцієнт термо-ЕРС конденсатів $PbTe-Bi_2Te_3$ на ситалі в залежності від тривалості осадження та фазового складу змінюється в інтервалі від $S = -68$ мкВ/К до $S = -472$ мкВ/К (табл.2). Зокрема для $PbTe-1$ мол.% Bi_2Te_3 він характеризується досить великими значеннями $S = ((-409) - (-275))$ мкВ/К і має спадний характер на всьому інтервалі збільшення тривалості осадження (рис.5–в, ▲).

Ефективність матеріалу до термоелектричного перетворення теплової енергії у значній мірі визначається питомою термоелектричною потужністю $S^2\sigma$. У нашому випадку, для плівок $PbTe-1$ мол.% Bi_2Te_3 на ситалі величина $S^2\sigma$ зменшується при збільшенні тривалості осадження (рис.5–в, ■), а для більшого процентного вмісту Bi_2Te_3 вона має дещо складний характер (табл.2).

Для більшої наочності також було побудовано графіки залежності основних термоелектричних характеристик від процентного вмісту Bi_2Te_3 для товщин $d = 0.5$ мкм і $d = 1$ мкм (рис.6).

Висновки

1. Проведено комплексне дослідження процесів зародження, механізмів росту, структури і термоелектричних властивостей парофазних конденсатів $PbTe-Bi_2Te_3$, вирощених на підкладках із полікристалічного ситалу.
2. Показано, що при збільшенні тривалості осадження за однакового вмісту Bi_2Te_3 відбувається цілком адекватне збільшення середніх нормальних h_c та латеральних розмірів D_c , а збільшення вмісту Bi_2Te_3 при сталому часі

осадження навпаки призводить до зменшення величини даних структурних характеристик. При цьому слід відмітити, що домінуючим є механізм росту Фольмера-Вебера із формуванням окремих зародків на поверхні підкладки.

3. Підтверджено, що середній розмір острівців в типовому для молекулярно-променевої епітаксії режимі повної конденсації переважну частину часу росте пропорційно $\tau^{1/2}$.
4. Із позиції оствальдівського дозрівання виявлено реалізацію двох процесів зародження – вагнерівського і дифузійного, при чому латеральний ріст здійснюється із переважанням дифузійних кінетичних процесів, а нормальний

– із переважанням вагнерівських (електронних), для яких роль хімічних зв'язків є домінуючою.

5. Встановлено, що тонкоплівковий конденсат $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ характеризується n-типом провідності а величина питомої термоелектричної потужності $S^2\sigma$ зменшується при збільшенні тривалості осадження.

Автор висловлює подяку науковому керівнику, проф. Фрейку Д.М. за постановку задачі дослідження та допомогу при аналізі отриманих результатів.

Робота виконана згідно наукових проектів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536).

- [1] Д.М. Фрейк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. Физика и технология полупроводниковых пленок (Вища школа. Львів. 1988).
- [2] Л.П. Булат, Е.К. Иорданишвили, А.А. Пустовалов, М.И. Федоров. Термоэлектричество. №4, 7 (2009).
- [3] З.М. Дашевский. Термоэлектричество в халькогенидах свинца. Под ред. Д.Хохлова (Гордон & Брич, 2002).
- [4] В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.І. Запужляк, Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Івано-Франківськ: Плай: 2000).
- [5] Н. Кобаяси. Введение в нанотехнологию. (Пер. с японоск.- 2-е изд.-М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008).
- [6] К. фон Клитцинг. УФН, 1986, Т. 150, №1, С 107.
- [7] Ю.В. Шмарцева. Квантовый эффект Холла. Сб. статей (М. 1986).
- [8] А.П. Силин. УФН, Т.147, №3, С. 485.
- [9] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. Наноструктурированные халькогениды свинца: монография (ЯрГУ, Ярославль, 2011).
- [10] Ю.З. Бубнов, М.С. Лур'є, Ф.Г. Старос, Г.А. Филаретов. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме (Энергия, Л.,1975).
- [11] С.В. Волков, С.П. Ковальчук, В.М. Огенко, О.В. Решетняк. Нанохимия, наносистемы, наноматериалы. (Київ: Наукова думка, 2008)
- [12] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН, 168 (10), 1083 (1998).
- [13] A. V. Osipov. Thin Solid Films. 227, 111 (1993).
- [14] В.Г. Дубровский, Г.С. Цырлин. ФТП. 39 (11), 1312 (2005).
- [15] W. Ostwald. J. Physics Chemistry. Vol. 34, 495 (1900).
- [16] И.М. Лифшиц, В.В. Слѣзов. ЖЭТФ. 35(2), 479 (1958).
- [17] C. Wagner. Zs.Electrochem. V.65, M.7/8, 581 (1961).
- [18] Р.Д. Венгреневич, Б.В. Иванський, А.В. Москалюк. ФХТТ. 10(1), 19 (2009).

I.S. Bylina

Mechanisms of Structure and Thermoelectric Properties of Vapor-Phase Condensates Solid Solution $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ on Ceramics

*Department of Physics and Chemistry of Solid
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: vanjabylina@gmail.com*

Based on analysis of AFM-images, presents the results of complex research the mechanisms of nucleation and growth processes, surface topology and thermoelectric properties of vapor-phase condensates $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$, grown on polycrystalline ceramics at constant temperatures evaporation $T_E = 970$ K and deposition $T_S = 470$ K. Deposition time $\tau = (15-75)$ s, and the percentage of Bi_2Te_3 was 1-5 mol.%. The dependence of structural characteristics (average size of nanocrystals, their rate of change in the lateral (D_c , D_c/τ) and normal (h_c , h_c/τ) directions to the substrate surface) and thermoelectric parameters (electrical conductivity (σ), Hall concentration (n) and mobility media (μ) thermo-EMF (S) and thermoelectric power ($S^2\sigma$)) condensates $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ the conditions of their receipt.

Keywords: nanostructures, vapor-phase condensation, Lead telluride, solid solution, growth kinetics, thermoelectricity.

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

Д.М. Фрейк, Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, В.І. Маковишин, Р.С. Яворський Приповерхневі шари і термоелектричні властивості парофазних конденсатів LAST $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$ на слюді

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

Досліджено термоелектричні властивості тонких плівок $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$, отриманих конденсацією пари у відкритому вакуумі на слюдяні підкладки. На основі двошарової моделі Петріца знайдено електричні параметри приповерхневих шарів. Показано, що конденсати товщиною $d < 1$ мкм характеризуються покращеними термоелектричними властивостями.

Ключові слова: тонкі плівки, плюмбум телурид, питомий опір, рухливість.

Стаття поступила до редакції 11.12.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Плюмбум телурид – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) К та джерел і сенсорів інфрачервоного випромінювання оптичного спектру. Значний інтерес до його дослідження, який не зменшується впродовж багатьох років, зумовлений як унікальністю фізико-хімічних властивостей, так і технологічністю отримання якісних кристалів і тонкоплівкових структур [1-3].

Сполуки LAST на основі PbTe ($\text{Pb}_m\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{m+2}$) в останній час також привертають увагу, завдяки значній чутливості їх властивостей до хімічного складу і можливості отримувати матеріал як n- так і p-типу [4]. Тонкоплівковий конденсат через вплив структури, поверхні, товщини на явища переносу розширює можливості використання сполук LAST.

У даній роботі досліджено закономірності зміни термоелектричних параметрів та особливості механізмів розсіювання носіїв струму у парофазних структурах $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$ на слюді від їх товщини.

I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари наперед синтезованого матеріалу у вакуумі на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт. Температура випарника складала $T_v = 870$ К, а температура підкладок $T_p = 470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження $\tau \approx (15-410)$ с в межах $d = (180-6.7 \cdot 10^3)$ нм. Синтез сполук для наважок складів $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$, $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$, $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$ проводили із чистих елементів у

вакуумованих до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах при температурі 1240 К на протязі 48 год.

Фазовий склад і структуру досліджуваних конденсатів визначали на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма „STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє. Первинну обробку експериментальних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4).

Морфологію поверхонь отриманих конденсатів досліджували методами атомно-силової мікроскопії (ACM) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами ACM-досліджень у програмі WSxM 4.0 Developer 10.4 визначені розміри окремих нанокристалів.

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

II. Фазовий склад і структура

Приймаючи до уваги можливості X-дифракційного фазового та структурного аналізу можна стверджувати, що досліджений конденсат виявився практично однофазним лише у випадку зразків чистого PbTe та сполуки LAST Pb₁₈Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te₂₀.

Основною фазою в усіх зразках є PbTe структурного типу NaCl (просторова група Fm-3m). Додаткові фази у переважно слідових кількостях – Sb, Sb₂Te₃, Sb₈Te₃ виявились у сполук LAST інших досліджуваних складів.

На рис. 1 наведено АСМ-зображення поверхні наноструктур хімічних складів Pb₁₈Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te₂₀ та Pb₁₈Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te₂₀. Видно, що парофазний конденсат сформований із нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. Встановлено, що середні розміри нанокристалітів із товщиною конденсату збільшуються (рис. 1; 2). Зміна хімічного складу не значно впливає на форму та розміри нанокристалітів, але для структур на основі сполук Pb₁₈Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te₂₀ їх розміри з товщиною зростають значно швидше ніж для Pb₁₈Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te₂₀ (рис. 2).

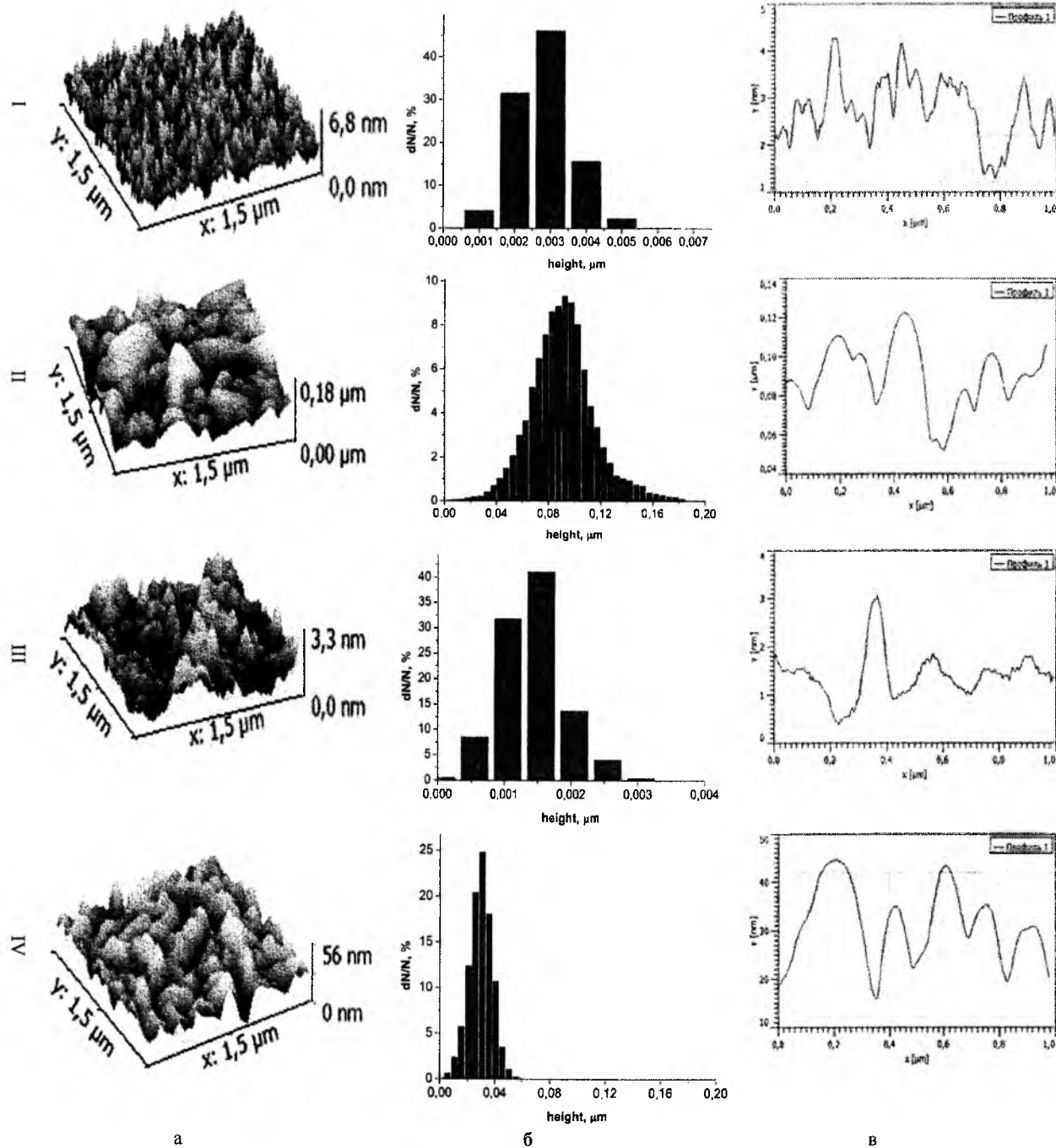


Рис. 1. 3D АСМ зображення (а), профілограми (б), та гістограми розподілу висот (в) нанокристалітів: Pb₁₈Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te₂₀ - I, II; Pb₁₈Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te₂₀ - III, IV на поверхні конденсатів, осаджених на сколах(0001) слюда-мусковіт товщиною d, нм: 270(I), 2430(II) 405(III), 1809 (IV).

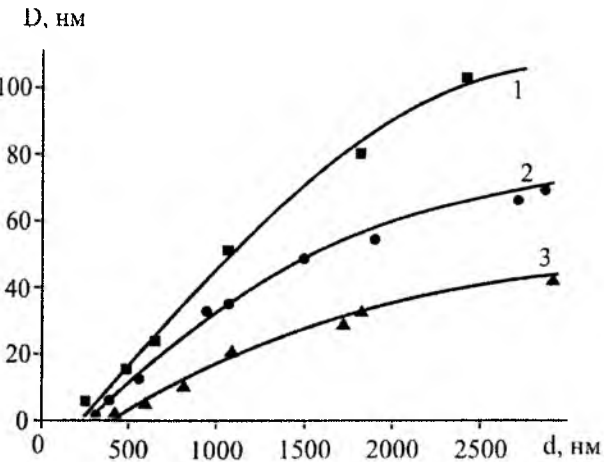


Рис. 2. Залежність середніх розмірів нанокристалітів (D) від товщини (d) плівок: ■ 1 – Pb₁₈Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te₂₀; ●, 2 – Pb₁₈Ag₁-Sb₁Te₂₀; ▲, 3 – Pb₁₈Ag_{1,5}-Sb_{0,5}Te₂₀.

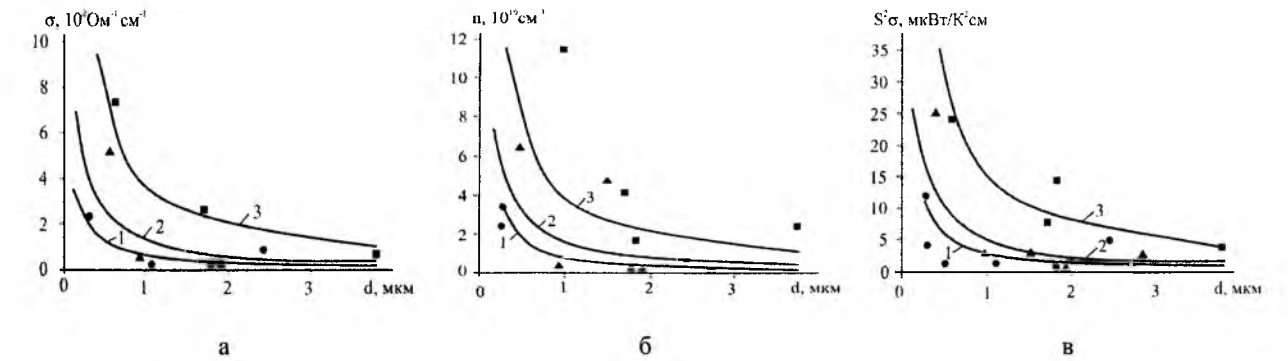


Рис. 3. Залежності питомої провідності (σ), холлівської концентрації (n) та термоелектричної потужності (S²σ) від товщини плівок: Pb₁₈Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te₂₀(●, 1); Pb₁₈Ag₁-Sb₁Te₂₀ (▲, 2); Pb₁₈Ag_{1,5}-Sb_{0,5}Te₂₀(■, 3) на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

III. Вплив товщини на термоелектричні параметри

Із рис. 3, а видно, що зі зменшенням товщини d провідність плівок, незалежно від складу, суттєво зростає і виходом на насичення при d ≈ 1 мкм. У даному випадку мають вплив поверхневі ефекти, які зі зростанням товщини стають незначними.

Схожу поведінку має холлівська концентрація носіїв струму (рис. 3, б): зі зростанням товщини плівок концентрація спадає у декілька разів.

Термоелектрична потужність S²σ зростає зі зменшенням товщини (рис.3, в). Причому вона є найбільшою для плівок складу Pb₁₈Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te₂₀ за рахунок значної провідності.

Отримані експериментальні результати (рис. 3) пояснено у рамках двошарової моделі Петріца [5]. Тонку шівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) (область поверхневого заряду) завтовшки d_s, концентрація носіїв струму в якому n_s, а їх рухливість μ_s, і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами: d_b, n_b, μ_b які з'єднані паралельно. Товщина плівки d = d_s + d_b.

У цьому випадку згідно [5]:

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}; \quad (1)$$

$$R = \frac{R_s \sigma_s^2 d_s + R_b \sigma_b^2 d_b}{(\sigma_s d_s + \sigma_b d_b)^2} d; \quad (2)$$

$$S = \frac{\sigma_s d_s S_s + \sigma_b d_b S_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}. \quad (3)$$

За умови відомих експериментальних значень σ, R, μ та об'ємних σ_b, R_b, μ_b і d, із даних співвідношень можна наближено визначити параметри приповерхневих шарів σ_s, R_s, μ_s відповідно, значення яких наведені в таблиці. Видно (рис. 3 – суцільні лінії), що розраховані криві задовільно описують експериментально отримані результати за визначених значень приповерхневих електричних параметрів d_s, σ_s, R_s, μ_s, μ_s (табл. 1).

Таблиця

Значення параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для плівок LAST на слюді, розраховані згідно двошарової моделі Петріца.

Параметри	Pb ₁₈ Ag _{0,5} -Sb _{1,5} Te ₂₀	Pb ₁₈ Ag ₁ -Sb ₁ Te ₂₀	Pb ₁₈ Ag _{1,5} -Sb _{0,5} Te ₂₀
d _s , мкм	0,254	0,25	0,38
σ _s , Ом ⁻¹ см ⁻¹	240	530	1000
σ _b , Ом ⁻¹ см ⁻¹	1	0,7	5
R _s , см ² Кл ⁻¹	-0,165	-0,1	-0,06
R _b , см ² Кл ⁻¹	-420	-84	-9,3
n _s , см ⁻³	3,78·10 ¹⁹	6,25·10 ¹⁹	1,04·10 ²⁰
n _b , см ⁻³	1,48·10 ¹⁶	7,4·10 ¹⁶	6,7·10 ¹⁷
μ _s , см ² В ⁻¹ с ⁻¹	39,6	53	60
μ _b , см ² В ⁻¹ с ⁻¹	420	58,8	46,5
S _s , мкВ/К	-220	-190	-200
S _b , мкВ/К	-100	-50	-105
S _s ² σ _s , мкВт/К ² см	11	19	40
S _b ² σ _b , мкВт/К ² см	0,01	0,002	0,055

Важливо відзначити, що концентрація електронів приповерхневого шару n_s значно більша за об'ємну. Це пов'язано з особливостями взаємодії срібла із атмосферним киснем. Поверхневі значення питомої

електропровідності та коефіцієнта Зеебека ϵ значно більшими ніж аналогічні параметри для об'ємного шару. За рахунок цього спостерігаються високі значення питомої термоелектричної потужності, які на декілька порядків перевищують об'ємні ($S_s^2 \sigma_s \approx 11-40$ мкВт/К²см). (табл.)

IV. Механізми розсіювання носіїв струму

Експериментально отримані товщинні d -залежності рухливості (μ) (рис 4) можна пояснити механізмами розсіювання носіїв струму на міжзеренних межах (μ_z) та поверхні (μ_n) конденсатів [6]. Так, зокрема, рухливість (μ) носіїв заряду у плівках якщо їх концентрація і ефективна маса є сталими визначається правилом Маттієна [6]:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_z}, \quad (4)$$

де μ – експериментально визначена рухливість.

Час між двома актами розсіювання на межах кристалітів τ_z визначається як

$$\tau_z = D\nu^{-1}, \quad (5)$$

де ν – теплова швидкість носіїв. При цьому згідно [7]:

$$\mu_z = \frac{2q}{h} D \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (6)$$

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 [8]:

$$\mu_n = \mu_v (1 + \lambda/d)^{-1}. \quad (7)$$

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

Згідно моделі Тейлора [9] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації τ_0 таким чином, що $\lambda = \tau_0 \nu$, де λ – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці. Тоді

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

Тут σ_0 – питома електропровідність у нескінченно товстій плівці. Рівняння (8) виражає пряму лінію $y = A \pm Bx$ у координатах $\sigma \sim d^{-1}$, де $A = \sigma_0$;

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

Із рівняння (8) випливає, що пряма лінія пересікає вісь ординат при $d^{-1} \rightarrow 0$ у точці, що визначає σ_0 . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину в яку входить λ . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто $P=0$), то можна визначити λ і σ_0 . Знаючи довжину вільного пробігу (λ), та використавши формулу (7) маємо залежність поверхневої рухливості μ_n від товщини. Аналогічно за середніми розмірами кристалітів (D) та експериментальне значення концентрації (n_n) із виразу (6) отримаємо величину рухливості яка враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах (μ_z).

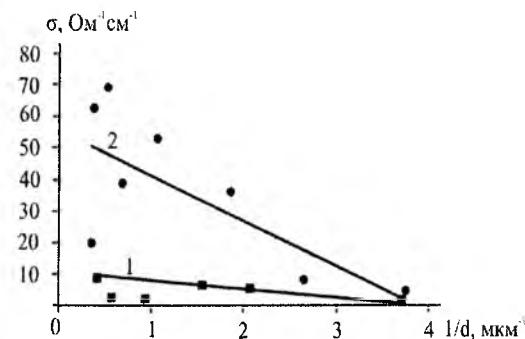


Рис. 4. Залежність питомої провідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) для плівок: 1, ● – $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$, 2, ■ – $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$.

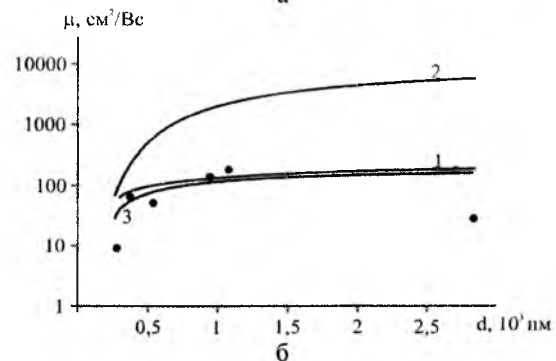
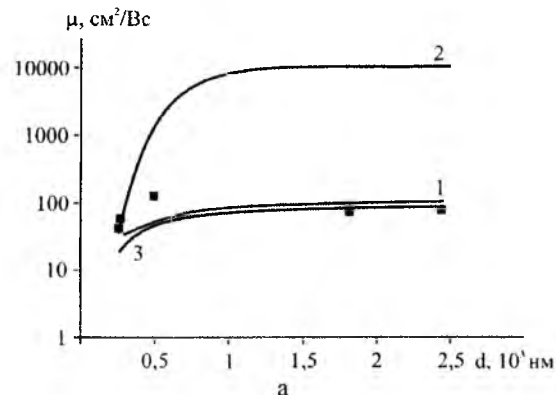


Рис. 5. Залежність сумарної рухливості носіїв струму (μ) – 3 та рухливості носіїв струму при врахуванні розсіювання на поверхні (μ_n) – 1 і розсіювання на межах зерен (μ_z) – 2 від товщини (d) для свіжовирощених плівок ($Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$ (а); $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$ (б)). Суцільні лінії – розрахунок згідно (4), (6), (7); точки – експеримент.

Рухливість носіїв струму (μ) дещо зростає із збільшенням d (рис. 5). Останнє добре корелює також із характером зміни розмірів нанокристалітів (рис. 2).

Для кімнатних температур згідно експериментальних залежностей питомої електропровідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) конденсатів (рис. 4) середня довжина вільного пробігу λ носіїв струму розрахована згідно моделі Тейлора, для тонких плівок на основі $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$ складає ~ 70 нм, а для $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$ ~ 68 нм, що пов'язано з різною структурною досконалістю конденсатів (рис. 2).

На основі аналізу результатів досліджень (рис. 5) можна стверджувати, що основний внесок у рухливість носіїв заряду дає дифузне розсіювання на поверхні (μ_n).

(рис. 5, – крива 1), вплив міжзеренних меж (μ_z) значно менший завдяки зростанню розмірів зерен.

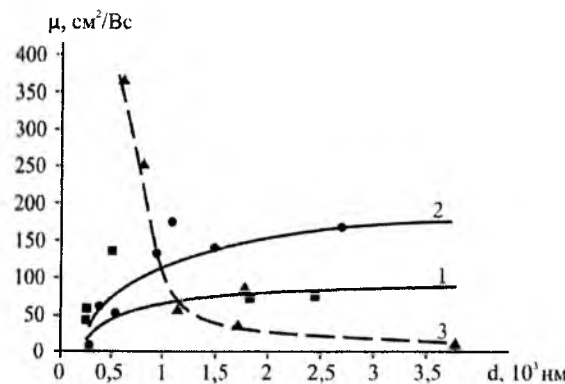


Рис. 6. Залежність сумарної рухливості носіїв струму (μ) від товщини (d) для свіжовирощених плівок ($Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$ (1, ■); $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ (2, ●); $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$ (▲, 3)). Суцільні лінії – розрахунок згідно (4); точки – експеримент.

На рисунку 6 зображені сумарні рухливості носіїв заряду для всіх складів LAST $Pb_mAg_{2-x}Sb_xTe_{m+2}$ ($x=0,5; 1; 1,5$). Відмінна зміна рухливості носіїв μ від товщини d для конденсатів $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$ (рис 6 – крива 3) (зростання μ зі зменшенням товщини) може бути пов'язана з домінуванням дзеркального розсіювання над дифузним. Останнє зумовлено тим, що цей конденсат є фазово однорідний, а його поверхня при малих товщинах характеризується незначною шорсткістю, яка складає $\sim 0,1$ нм, що є значно менше за довжину вільного пробігу носіїв.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів, 250 (Івано-Франківськ: Плай: 2000).
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.I. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J-P. Fleurial, P. Gagna. Adv. Mater. 19. 1043 (2007).
- [3] А.Н. Ковалев, В.В. Остробородова, В.И. Парамонов, П.И. Фоломин. Физика и техника полупроводников 11, 2039, (1989).
- [4] H. Wang et al., Appl. Phys. Lett. 88, 092104 (2006).
- [5] R.L. Petritz. Phys. Rev. (110), 1254 (1958)..
- [6] P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan, Phys. Stat. Sol. (a), 87(341), 341 (1985).
- [7] Поверхностные свойства твердых тел. Под. ред. М. Грина. (Мир, М. 1972).
- [8] Д.М. Фреїк, І.І. Чав'як, Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк. Фізика і хімія твердого тіла. 13(1), 73 (2012).
- [9] C.R. Tellier, A.J. Tosser, C. Boutrit. Thin Solid Films, 44, 201 (1977).

D.M. Freik, B.S. Dzundza, O.B. Kostyuk, V.I. Makovyshyn, R.S. Yavorskiy

Surface Layers and Thermoelectric Properties of Vapor-Phase Condensation LAST $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$ on Mica

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

The thermoelectric properties of thin films $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$, obtained by condensation of vapor on the high vacuum on mica substrate are researched. Based on a two-layer model Petrits are founded electrical parameters of surface layers. It is shown that condensates thickness $d < 1$ micron are characterized by improved thermoelectric properties.

Keywords: thin films, lead telluride, resistivity, mobility.

Висновки

1. Досліджено термоелектричні властивості тонких плівок $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$, складу $x=0,5; 1; 1,5$ отриманих на слюдяних підкладках.

2. З використанням моделі Петріца визначено термоелектричні параметри приповерхневого шару, які відрізняються більшим значенням від об'ємних величиною концентрації носіїв, питомою електропровідністю, коефіцієнтом Зеебека.

3. Показано, що конденсати товщиною $d < 1$ мкм характеризуються покращеними термоелектричними властивостями.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0115U002303).

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

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

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

Костюк О.Б. – аспірант;

Маковишин В.І. – аспірант;

Яворський Р.С. – аспірант.

І.М. Будзуляк¹, Б.І. Рачій¹, В.М. Ващинський¹, М.В. Беркешук²

Питомі ємнісні характеристики вуглеців, активованих гідроксидом калію

¹Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: bogdan_rachiy@ukr.net

²Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка, вул. Івана Огієнка 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна, e-mail: mishaberces@gmail.com

Робота присвячена вивченню процесів накопичення заряду на подвійному електричному шарі поляризованих електродів електрохімічних систем. У якості електродного матеріалу суперконденсаторів використовували нанопористий вуглецевий матеріал, отриманий шляхом карбонізації із фруктових сировини. Оптимізація розподілу пор за розмірами здійснювалась хіміко-термічним способом із використанням гідроксиду калію як активатора. Параметри суперконденсаторів та характеристики електродного матеріалу досліджувались на комплексі AUTOLAB PGSTAT12 з використанням програмного забезпечення GPES та FRA-2. Процес пороутворення досліджували на синхронному термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter.

Показано, що отримані матеріали володіють високими значеннями ємності, яка реалізується шляхом накопичення заряду на подвійному електричному шарі, вклад псевдоємності відсутній. Визначені оптимальні режими карбонізації та хімічної активації та обґрунтовано залежності питомих характеристик від режиму модифікації. Показано, що практично всі зразки володіють високою стійкістю в широкому діапазоні густин струмів.

Ключові слова: подвійний електричний шар, суперконденсатор, нанопористий вуглецевий матеріал, ємність.

Стаття поступила до редакції 25.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Останнє десятиліття в галузі науки і техніки відзначилось тим, що розвиток переносних, компактних електронних пристроїв, гібридних транспортних засобів та електромобілів набув небувалого розмаху. Вимоги до джерел живлення таких пристроїв постійно зростають, зокрема, вони повинні володіти великою питомою потужністю і тривалим терміном служби. При цьому джерела живлення повинні бути дешевими, екологічно чистими та доступними. Саме таким критеріям відповідають високоефективні електрохімічні конденсатори, що працюють за принципом заряд/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ) на поляризованих електродах.

Згідно [1] суперконденсатори (СК) – це електрохімічні пристрої, в яких протікають квазіоборотні зарядно-розрядні процеси. Форма гальваностатичних кривих даних пристроїв є лінійною, тобто досить схожою до залежностей, що спостерігаються при заряд/розряді звичайних електростатичних конденсаторів. Основною відмінністю в принципі роботи СК є накопичення

заряду в ПЕШ, що дозволяє виділити їх в окремий клас джерел живлення.

Найпростіший СК складається із двох електродів, виготовлених із пористих матеріалів із високорозвиненою питомою поверхнею, розділених сепаратором, просочених електролітом і поміщених в герметичний корпус. ПЕШ кожного із електродів поводить подібно до плоско паралельних конденсаторів, які з'єднані послідовно через опір електроліту. Величина питомої ємності СК залежить від типу електроліту, структури і стану розвинутої поверхні матеріалу електрода.

Ємність ПЕШ описується класичною формулою для плоскопаралельного конденсатора:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d},$$

де ϵ – діелектрична проникність ПЕШ, S – ефективна площа поверхні матеріалу електрода, d – товщина ПЕШ. Враховуючи послідовне з'єднання електродів,

загальна ємність СК буде рівною: $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$, і

якщо електроди симетричні – $C_1 = C_2$, то $C = C_1 / 2$.

Для формування електродів у більшості випадків (до 94%) використовують нанопористий вуглець, оскільки він володіє розвиненою пористою поверхнею, доволі великими потенціальними інтервалами хімічної інертності, можливістю модифікації й доактивації, екологічною чистотою і відносно дешевизною технології отримання [2, 3]. Крім усіх перерахованих вище чинників важливо підібрати вихідну сировину для отримання вуглецю, яка є доступною, дешевою, екологічно чистою та відновлюваною. Тому саме сировині рослинного походження (кісточки сливи, вишні, абрикоса, шкаралупа кокоса) приділяється велика увага дослідників [4-6].

Зважаючи на те, що суперконденсатори – порівняно молодий тип джерел струму, основні зусилля науковців спрямовані на покращення електродного матеріалу, а саме на збільшення активної площі електродів, зменшення відстані між ними та оптимальний вибір системи електрод/електроліт. Від вибору електроліту залежить йонний опір СК і робоча напруга, яка не повинна перевищувати потенціал декомпозиції розчинника [2]. Опір вуглецевого матеріалу залежить від контактної опору частинок, який залежить від їх розмірів та наявності на поверхні функціональних груп [7], для його зменшення використовують різні методи, зокрема легування вуглецю металами [8] та додаткові хімічні обробки [9].

Метою роботи було виявити вплив температури карбонізації вихідної сировини рослинного походження та наступної активації калій гідроксидом на питомі енергетичні характеристики отриманого вуглецевого матеріалу.

I. Матеріали та методи дослідження

В якості електродного матеріалу використовувалася нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ), отриманий із сировини рослинного походження шляхом її карбонізації та активації калій гідроксидом. Вихідною сировиною були сухі абрикосові кісточка, подрібнені до фракції 0,25-1 мм. Для вивчення впливу температури карбонізації на структуру та енергетичні характеристики отриманого НВМ, вихідну сировину карбонізували в діапазоні температур 300...900 °С з інтервалом 100 °С, швидкість нагріву становила 10 °С/хв. Отриманий карбонізований вуглець механічно подрібнювався до фракції 200-250 мкм і змішувався з гідроксидом калію та водою у ваговому відношенні: $X_K = 1, 2, 3, 4$, де $X_K = m(\text{KOH})/m(\text{C})$.

Отриману суміш ретельно перемішували впродовж 1-2 годин, після чого її висушували у термостаті до постійної маси при температурі 90 °С. Сухий 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. Тверді продукти термолізу відмивали від луґу в 5% водному розчині HCl та

дистилюваній воді до нейтрального рН. Отримане вугілля сушили при температурі 105 ± 10 °С до постійної маси. Зразки нумерувались відповідно до температури карбонізації та відношення C і KOH. Наприклад, C33 – матеріал, карбонізований при 300 °С і змішаний у співвідношенні 1:3 з гідроксидом калію, а C94 – вуглець, отриманий шляхом карбонізації фруктових кісточок при 900 °С і активований калій гідроксидом у співвідношенні C:KOH = 1:4. Таким чином отримана серія зразків C3-C9.

Електроди досліджуваних СК виготовлялись у формі ламельок із суміші складу: <НВМ> : <СД> = <75> : <25>, де СД – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza). Отримані симетричні електроди просочувались електролітом, розділялись сепаратором та поміщались в двохелектродну комірку типорозміру "2525", після чого герметизувались. У якості електроліту використовувалася 30% розчин KOH.

Термічні перетворення вихідного матеріалу досліджували на синхронному термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter (фірми NETZSCH) в режимі лінійного нагріву з швидкістю 10 °С/хв в температурному інтервалі 25 ÷ 1000 °С. Зміна маси зразка під час нагрівання визначалася з точністю 10^{-6} кг, шум ДТА-сигналу становив менше 50 нВ. В якості порівняльного еталону використовували порожній тигель із Al₂O₃. Досліджуваний зразок нагрівали разом з еталонним зразком і реєстрували поточну температуру досліджуваного зразка та різницю температур зразка та еталону, що дозволяло фіксувати процеси, пов'язані з поглинанням чи виділенням енергії.

Дослідження питомих ємнісних характеристик досліджуваного НВМ проводилося гальваностатичним і потенціодинамічним циклюванням. Вимірювання проводились на комплексі AUTOLAB PGSTAT12 фірми "ЕСО СЕМІЕ" (Нідерланди), укомплектованого програмами GPES та FRA-2.

Гальваностатичні вимірювання проводились в діапазоні напруг 0-1 В, і струм заряд/розряду змінювався в межах з 10 до 100 мА. Для визначення питомої ємності на розрядній кривій виділялась лінійна ділянка і розрахунок здійснювався за формулою:

$$C = \frac{2I \Delta t_p}{mU},$$

де I – заряд/розрядний струм, Δt_p – проміжок часу розряду, U – різниця потенціалів на кінцях виокремленої ділянки, m – маса НВМ. Внутрішній опір СК визначався за стрибком потенціалу ΔU після десяти циклів заряд/розряду:

$$R = \frac{\Delta U}{2I}$$

Значення питомої ємності за даними потенціодинамічних вимірів обчислювались як:

$$C = \frac{2I}{sm}$$

де I – струм анодної або катодної гілок вольтамперограми, s – швидкість сканування, m – маса НВМ.

II. Опис та аналіз результатів

У залежності від температури карбонізації вихідної сировини та відношення вуглецю і гідроксиду калію отримано серію із 28 зразків. На рис. 1 представлено розрядні криві досліджуваних

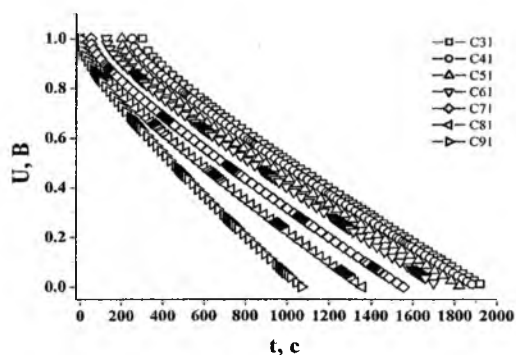


Рис. 1. Розрядні криві СК при сталому струмі розряду рівному 10 мА.

СК, електроди яких виготовлені із НВМ отриманих при різних температурах карбонізації вихідної сировини з наступною активацією гідроксидом калію у співвідношенні 1:1.

Розрядні криві демонструють лінійну залежність напруги від розрядного струму, що характеризує ємнісну поведінку суперконденсаторів, сформованих на основі досліджуваного матеріалу. Отриманий НВМ є хімічно стійким до використовуваного електроліту і вклад псевдоємності від окисно-відновних реакцій на межі розділу електрод-електроліт є відсутній.

Із метою виявлення протікання можливих хімічних реакцій, які вносять вклад у загальну ємність конденсаторних систем, проводились потенціодинамічні дослідження в області потенціалів 0-1 В. На рис. 2 представлені циклічні вольтамперограми вуглецевих матеріалів в 30% водному розчині КОН при лінійній розгортці електродного потенціалу 1 мВ/с та 5 мВ/с. Представлені вольтамперограми є типовими і для інших зразків.

На циклічних вольтамперограмах відсутня наявність гострих максимумів. При швидкості сканування $s=1$ мВ/с криві мають симетричну, майже прямокутну форму, це свідчить про те, що вклад в ємність суперконденсаторів від редокс-реакцій незначний, а висока питома ємність забезпечується зарядом ПЕШ [10]. Порівнюючи вольтамперограми при швидкості сканування 1 мВ/с, варто сказати, що для всіх зразків при потенціалах 0,85...1 В

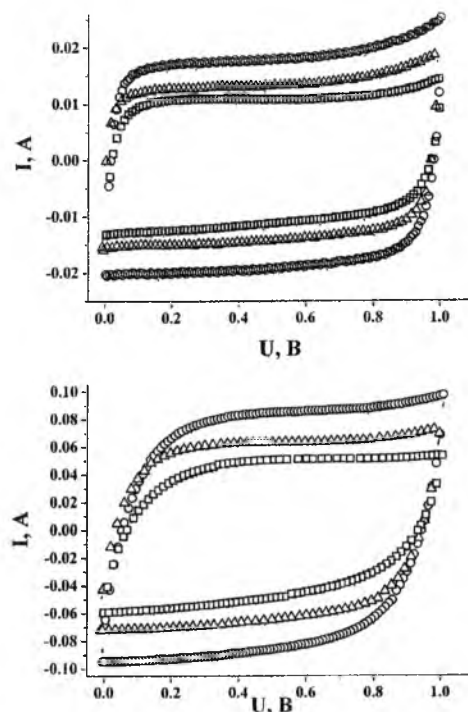


Рис. 2. Потенціодинамічні криві СК, знятих при різних швидкостях сканування: а) $s = 1$ мВ/с; б) $s = 5$ мВ/с. C41 —○—, C51 —△—, C91—□—.

спостерігається незначний пік. Якщо врахувати, що в цій області ємність матеріалу забезпечується переважно негативними йонами електроліту – ОН-групами, то можна зробити висновок про можливий процес входження цих груп в пори матеріалу електроду.

Для дослідження впливу температури карбонізації вихідної сировини на питому енергоємнісні характеристики отриманого НВМ за результатами гальваностатичних досліджень розраховано величину питомої ємності для всіх зразків (рис. 3). Струм розряду становив 50 мА.

Одержані результати опосередковано свідчать про те, що вказані технологічні прийоми дозволяють отримувати активований вуглець, в якому формується система пор з оптимальним співвідношенням між об'ємними частками транспортних і робочих пор. Зменшення питомої ємності досліджуваних матеріалів при збільшенні густини струму (рис. 3) пов'язано із обмеженою рухливістю іонів в нанопористій структурі вуглецю і, як наслідок, не вся поверхня нанопор приймає участь у процесах заряду/розряду. Для всіх зразків характерний монотонний спад ємності при збільшенні розрядного струму.

Аналіз залежностей отриманих кривих дериватогам (рис. 4, крива ТГ) дає підстави стверджувати, що при температурах від 25 °С до 350 °С маса зразків зменшується на 60% внаслідок вигорання органіки вихідної сировини. Цьому процесу сприяє кисень, який входить до складу органічних сполук вихідної сировини. При цьому в даній області температур спостерігаються

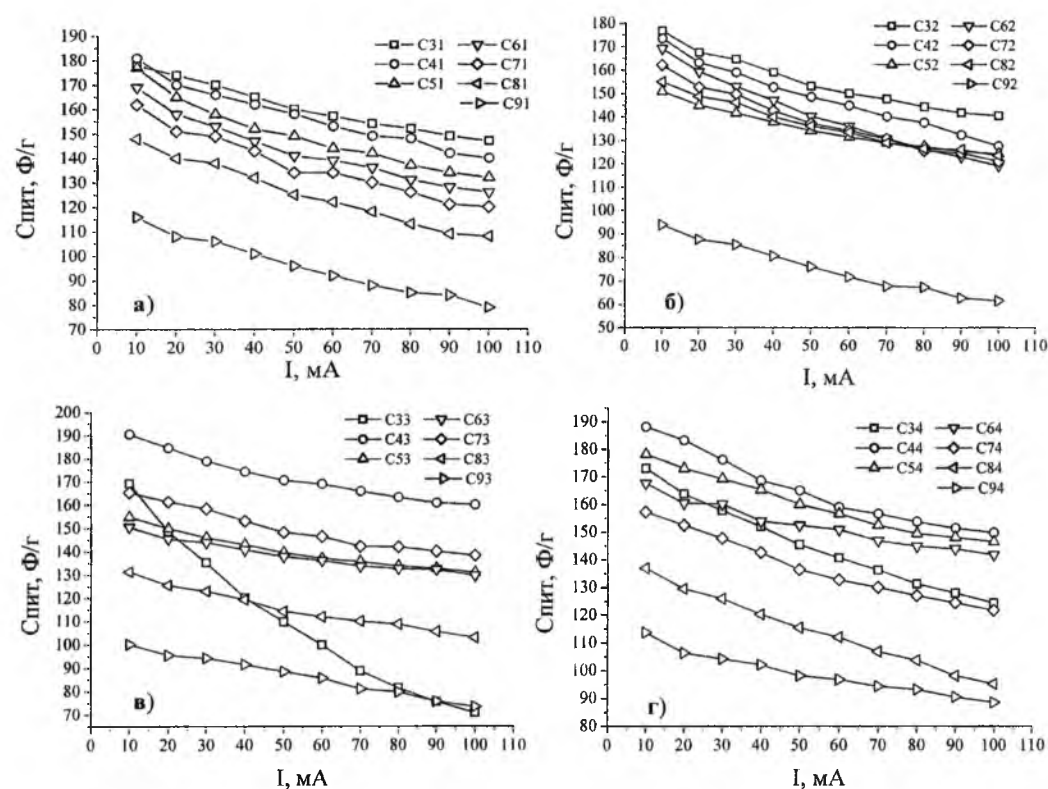


Рис. 3. Залежність питомої ємності НВМ від температури карбонізації.

екзотермічні процеси (рис., крива ДТА), які відповідають за розклад целюлози і лігніну [11]. При температурах 250-270 °С, в залежності від сорту вихідної сировини, розкладається целюлоза, а при температурах вищих 320 °С – лігнін. Подальше виділення тепла пов'язане з видаленням молекул CO і CO_2 та утворенням функціональних груп за участі кисню. При температурах 450 ÷ 750 °С відбувається інтенсивне формування пор з поглинанням тепла, про що свідчить ендотермічний процес, який бере початок у вказаному діапазоні температур. При подальшому нагріванні змін на кривій ДТГ немає, а зменшення маси в основному обумовлене виділенням водню, а також структурними перетвореннями вуглецевої матриці.

Як видно з рис. 3, при подвійній концентрації

лугу для зразків С3-С5 спостерігається спад ємності. Це може бути пов'язано з тим, що при карбонізації матеріалу в інтервалі температур 300-500 °С об'єм мікропор збільшується, проте не всі мікропори беруть участь у процесі заряд/розряду ПЕШ. Для зразка С6 питома ємність є найбільшою. Отриманий результат свідчить про те, що температура карбонізації $t=600$ °С та співвідношення С:КОН= 1:4 є оптимальними умовами для отримання ефективних, високоємнісних конденсаторів. У такому матеріалі переважає мікропориста структура і мезопори вносять значний вклад в загальну площу. Із аналізу значень питомої ємності НВМ можна сказати, що величина питомої площі поверхні досліджених зразків є великою і практично всі робочі пори приймають участь у процесах накопичення заряду,

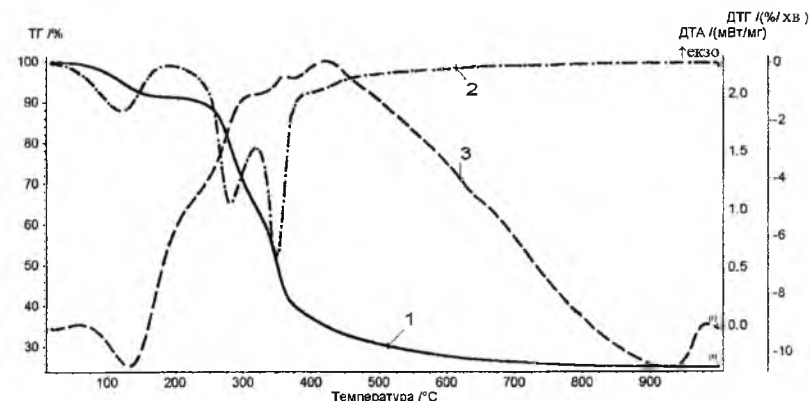


Рис. 4. Термограма подрібнених кісточок абрикосів (1 – зміна маси досліджуваних зразків у результаті нагрівання (ТГ), 2 – швидкість зміни маси (ДТГ), 3 – зміна ентальпії (ДТА)).

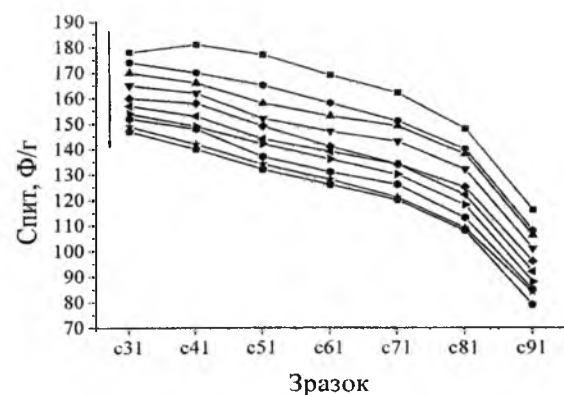


Рис. 5. Залежності питомої ємності НВМ від струму розряду. Стрілка вказує напрям зростання струму від 10 до 100 мА з кроком 10 мА.

тобто відбувається розкриття пористості. При вищих температурах спостерігається поступове спадання ємності. При високих температурах відбувається інтенсивне вигорання вуглецевого матеріалу, в результаті зменшується питома площа поверхні.

З кривих, що характеризують ємнісну поведінку НВМ, в залежності від розрядного струму (рис. 5) можна зробити висновок, що термічна обробка вуглецевого матеріалу призводить до покращення електрохімічних властивостей досліджуваних зразків.

Для зразка С91 при зростанні струму від 10 мА до 100 мА ємність спадає на 32 %. Найменший спад ємності характерний для зразка С31, оскільки його питома ємність при струмі розряду $I = 10$ мА становила 178 Ф/г, а зміна ємності при зростанні струму до 100 мА не перевищувала 17 %. Із рис. 5 також видно, що для серії зразків С51-С71 величина питомої ємності при розрядному струмі 50 мА є практично однаковою і досягає 135-145 Ф/г. Характерною ознакою для даної групи зразків є також і те, що при струмах розряду 10-100 мА спад ємності не перевищує 25 %, що вказує на однакову кількість вільних носіїв заряду, які беруть участь у формуванні ПЕШ. Результати електрохімічних досліджень підтверджуються даними термічного аналізу. При температурах 450-700 °С

виділяється основна кількість летучих з'єднань, внаслідок чого відбувається розвиток пористості в основному мікропор з ефективними радіусами від 0,3 до 0,4 нм, а, значить, і значний ріст питомої поверхні [12]. Вище 750-800 °С відбувається виродження вузьких мікропор шляхом їхнього злиття, внаслідок чого об'єм пор, а, відповідно, і їх поверхня зменшується.

Висновки

На основі аналізу отриманих результатів встановлено, що одним із оптимальних способів отримання вуглецевого електродного матеріалу є карбонізація вихідної сировини рослинного походження в закритій печі в інтервалі температур 320...520 °С і наступна хімічна активація гідроксидом калію з різним співвідношенням КОН/С при температурі 850...920 °С.

Згідно даних електрохімічних досліджень встановлено, що збільшення процентного вмісту КОН під час хімічної активації покращує ємнісні властивості суперконденсаторів.

Конденсатори, електроди яких виготовлені на основі пористого вуглецевого матеріалу, володіють високою стійкістю в діапазоні струмів 10-100 мА. Встановлено, що термічна обробка та оптимізація співвідношення вихідної сировини та КОН дозволяє отримати вуглецевий матеріал з величиною питомої ємності 150...195 Ф/г при величині розрядного струму 50 мА.

Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Ващинський В.М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Беркешук М.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики.

- [1] В. Е Conway. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications (Kluwer Academic / Plenum Publ., N. Y. 698 p., 1999).
- [2] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, М.М. Кузишин, Б.І. Рачій, Р.А. Заторський, Р.П. Лісовський, В.І. Мандзюк. Журнал нано- та електронної фізики, 5(3), 3049 (2013)
- [3] A.G. Pandolfo, A.F. Journal of Power Sources, 157, 11 (2006).
- [4] Zhenhui Kang, Enbo Wang, Baodong Mao, Zhongmiu Su, Lei Chen and Lin Xu. Nanotechnology, 16 (8), 1192 (2005).
- [5] О.Н. Бакланова, Г.В. Плаксин, В.А. Дроздов. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им.Д.И. Менделеева), XLVIII(3), 89(2004).
- [6] Cunsheng Du, Ning Pan, Journal of Power Sources, 160, 1487 (2006)
- [7] К. Н. Radeke, К. О. Backhaus, А. Swiatkowski. Carbon, 29(1), 122 (1991).
- [8] І. М. Будзуляк, В. І. Мандзюк, Р. П. Лісовський. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 4(2), 569(2006).
- [9] Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, Б. І. Рачій. Фізика і хімія твердого тіла, 9(3), 609 (2008).
- [10] Ю.М. Вольфович, Т.М. Сердюк. Электрохимия, 38(9), 1043 (2002).

- [11] А.Н. Кислицын. Пиролиз древесины. Химизм, кинетика, продукты, новые процессы (Лесн. пром-сть, М., 1990).
- [12] С. Камара. Углеродные адсорбенты из растительного углеродсодержащего сырья Гвинеи (Дис. канд техн. наук, М., РХТУ, 2002).

I.M. Budzulyak¹, B.I. Rachiy¹, V.M. Vashchynsky¹, M.V. Berkeschuk²

Specific Capacitance Characteristics of Carbons, Activated by Potassium Hydroxide

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine, e-mail: bogdan_rachiv@ukr.net

²Kamianets-Podilsky Ivan Ohienko national university, e-mail: mishaberces@gmail.com

This work is devoted to the study of the charge accumulation in the electric double layer on polarized electrode of the electrochemical systems. A series of samples of the nanoporous carbon material obtained from natural raw materials. In order to improve the its performance it has been made the modification of porous structure of the samples by thermal and chemical treatment. As an activator potassium hydroxide was used. Determination of the specific characteristics of ultracapacitors was conducted in two-electrode cell by potentiodynamic and galvanostatic methods. The pore formation process was studied by simultaneous thermoanalyzer STA 449 F3 Jupiter.

It is shown that the resulting materials have high values of capacitance, which is realized by charge accumulation in the electric double layer, the pseudo capacitance contribution is absent. The optimal modes of carbonization and chemical activation were defined. The dependence of specific characteristics on the modification mode has explained. It is shown that almost all the samples are highly resistant in a wide range of current densities.

Keywords: double electric layer, electrochemical capacitor, Nanoporous carbon material, capacitance.

V. Ya. Gvozdetskyi, R.E. Gladyshevskii, N.V. German

Multicomponent Phases with CeAl₂Ga₂- and Y_{0.5}Co₃Ge₃-Type Structures in the Gd–Ca–Fe–Co–Ge System

Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: volodymyr.gvozdetskyi@gmail.com

New quinary phases with the CeAl₂Ga₂ (*tI10*, *I4/mmm*) and Y_{0.5}Co₃Ge₃ (*hP8-2*, *P6/mmm*) structure types were found at 500 °C in the Gd–Ca–Fe–Co–Ge system based on X-ray powder diffraction data. They are Gd_{1-x}Ca_xFe_{2-y}Co_yGe₂ ($x = 0.085(7)$ - $0.551(6)$, $y = 0.25$ - 0.75 , $a = 3.99468(6)$ - $4.00003(8)$, $c = 10.1279(2)$ - $10.3981(5)$ Å) and Ca_{0.5-x}Gd_xFe_{3-y}Co_yGe₃ ($x = 0.031(1)$ - $0.314(8)$, $y = 0.75$ - 2.25 , $a = 5.1081(1)$ - $5.1218(1)$, $c = 3.9751(1)$ - $4.0451(2)$ Å). The *c*-parameter of the tetragonal CeAl₂Ga₂-type (122) phase cell depends much more on the Fe/Co and Gd/Ca ratios, than the *a*-parameter (which remains nearly the same). The volume of the 122 cell increases with increasing Fe and Ca content. The *c*-parameter of the hexagonal cell of the Y_{0.5}Co₃Ge₃-type (0.533) phase also depends more strongly on the Fe/Co content than the *a*-parameter, but Gd/Ca substitutions have little effect on the cell parameters. The following new quaternary and ternary phases were also discovered: GdFe_{2-y}Co_yGe₂ ($y = 0.5$ - 1.5 , $a = 3.99419(5)$ - $3.99750(7)$, $c = 10.3271(2)$ - $10.1173(3)$ Å) with CeAl₂Ga₂-type structure and Gd_{0.5}Fe_{3-y}Co_yGe₃ ($y = 0.75$ - 1.5 , $a = 5.1247(8)$ - $5.1225(7)$, $c = 4.052(1)$ - $4.010(1)$ Å), Ca_{0.5}Fe_{3-y}Co_yGe₃ ($y = 0.75$ - 2.25 , $a = 5.1153(2)$ - $5.1066(2)$, $c = 4.0451(2)$ - $3.9839(3)$ Å), Ca_{0.5}Fe₃Ge₃ ($a = 5.10167(9)$, $c = 4.06565(7)$ Å), and Ca_{0.5}Co₃Ge₃ ($a = 5.0899(2)$, $c = 3.9199(1)$ Å) with Y_{0.5}Co₃Ge₃-type structure. The latter two phases, together with the already known compounds Gd_{0.5}Fe₃Ge₃ and Gd_{0.5}Co₃Ge₃, are the parent compounds for the probably complete solid solution Ca_{0.5-x}Gd_xFe_{3-y}Co_yGe₃, just as the corresponding ternary compounds (except in the Ca–Fe–Ge system) with CeAl₂Ga₂-type structures open access to the Gd_{1-x}Ca_xFe_{2-y}Co_yGe₂ solid solution.

Keywords: Gd–Ca–Fe–Co–Ge system, intermetallics, solid solution, crystal structure.

Стаття поступила до редакції 25.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Introduction

The discovery of superconductivity in Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ [1] has drawn the attention to compounds crystallizing with the CeAl₂Ga₂ (122) structure type (Pearson symbol *tI10*, space group *I4/mmm*) [1]. Some 700 compounds with 122-type structure are known in different *R–T–X* (*A* = alkaline-earth, rare-earth metal, *T* = transition metal, *X* = element of the main group) systems [2], leading to a large number of substitution possibilities.

No compounds were previously known in the quinary Gd–Ca–Fe–Co–Ge system. Concerning the ternary boundary systems Gd–Fe–Ge, Gd–Co–Ge, Ca–Co–Ge, and Fe–Co–Ge, 20 phases have been reported [2]: Gd_{0.5}Fe₃Ge₃ (Y_{0.5}Co₃Ge₃-type structure), GdFe₂Ge₂ (CeAl₂Ga₂-type structure), GdFe_{0.52}Ge₂ (CeNiSi₂-type structure), Gd₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂ (Tb₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂-type structure), Gd_{0.5}Co₃Ge₃ (Y_{0.5}Co₃Ge₃-type structure), Gd₃Co₄Ge₁₃ (Yb₃Rh₄Sn₁₃-type structure), Gd₂Co₃Ge₅ (Lu₂Co₃Si₅-type structure), GdCo₂Ge₂ (CeAl₂Ga₂-type structure), Gd₂CoGe₆ (Ce₂CuGe₆-type structure), GdCo_{0.8}Ge₂ (CeNiSi₂-type structure), Gd₃Co₂Ge₄

(Tb₃Co₂Ge₄-type structure), GdCoGe (TiNiSi-type structure), Gd₂CoGe₂ (Sc₂CoSi₂-type structure), CaCo₂Ge₂ (CeAl₂Ga₂-type structure), CoFe₂Ge and Co₂FeGe (both Cu₂MnAl-type structure), CoFeGe (BeZrSi-type structure), (Co_{0.4}Fe_{0.6})Ge₂ (CuAl₂-type structure), (Co_{0.9}Fe_{0.9})Ge (Co_{1.75}Ge-type structure), and (Co_{1.5}Fe_{1.5})Ge (BiF₃-type structure). The latter four phases could be solid solutions based on Fe–Ge binaries.

The aim of this work was to search for new multicomponent phases based on Gd, Ca, Fe, Co, and Ge, that adopt the CeAl₂Ga₂ (122) structure type.

I. Experiment

Starting materials for the synthesis were ingots of gadolinium, calcium, iron, cobalt, and germanium with purities better than 99.85 %. Quinary alloys with a mass of 0.5 g were synthesized in an arc furnace with a copper water-cooled hearth, using a tungsten electrode under argon atmosphere. The alloys were homogenized in evacuated quartz ampoules at 500 °C for 1440 h in a Vulcan A-550 furnace with an automatic temperature

control of ± 1 - 2 °C. The annealed alloys were quenched in cold water without breaking the ampoules. X-ray phase and structural analyses were performed using diffraction data obtained from DRON-2.0M and DRON-4.07 powder diffractometers (Fe K α radiation). For the indexation of the experimental diffraction patterns, theoretical patterns were calculated using the program POWDER CELL-2.4 [3] and the databases TYPX [4] and PEARSON'S CRYSTAL DATA [2]. Crystal structure refinements by the Rietveld method were performed using the FullProf program [5].

II. Results

At the first stage of the investigation, the crystal

structures of the five-component phases Gd_{1-x}Ca_xFeCoGe₂ and Ca_{0.5-y}Gd_yFe_{1.5}Co_{1.5}Ge₃ were refined [6] on X-ray powder diffraction data (Figs 1 and 2) from an alloy of composition Gd_{1.5}Ca_{0.5}FeCoGe₂ (homogenized at 500 °C for two months). The unit-cell parameters of the phase Gd_{1-x}Ca_xFeCoGe₂ (structure type CeAl₂Ga₂ (122), *tI10*, *I4/mmm*, $a = 4.00126(9)$, $c = 10.1922(3)$ Å, $x = 0.152(8)$) are of the same magnitude as those of the isotopic ternary compounds GdFe₂Ge₂ ($a = 3.9867$, $c = 10.4798$ Å) [7,8] and GdCo₂Ge₂ ($a = 3.996$, $c = 10.066$ Å) [8]. Refinement of the structure of the phase Ca_{0.5-x}Gd_xFe_{1.5}Co_{1.5}Ge₃ (structure type Y_{0.5}Co₃Ge₃ (0.533), *hP8-2*, *P6/mmm*, $a = 5.1154(2)$, $c = 4.0142(3)$ Å, $x = 0.045(6)$) showed mixed occupation Ca/Gd of site 1a (45.5/4.5 %), while a refinement on diffraction data from an as-cast alloy revealed occupation of site 1a by Ca

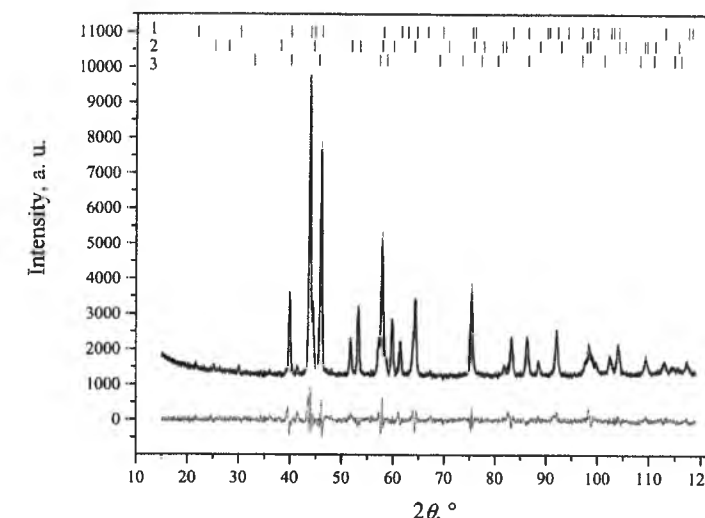


Fig. 1. XRD pattern (Fe K α radiation) of an alloy of composition Gd_{1.5}Ca_{0.5}FeCoGe₂, homogenized at 500 °C, which contains the following phases: 1 – Gd_{0.849(8)}Ca_{0.151(8)}FeCoGe₂ (CeAl₂Ga₂, *I4/mmm*), 2 – Ca_{0.455(6)}Gd_{0.045(6)}Fe_{1.5}Co_{1.5}Ge₃ (Y_{0.5}Co₃Ge₃, *P6/mmm*), 3 – FeCoGe (ZrBeSi, *P6₃/mmc*)

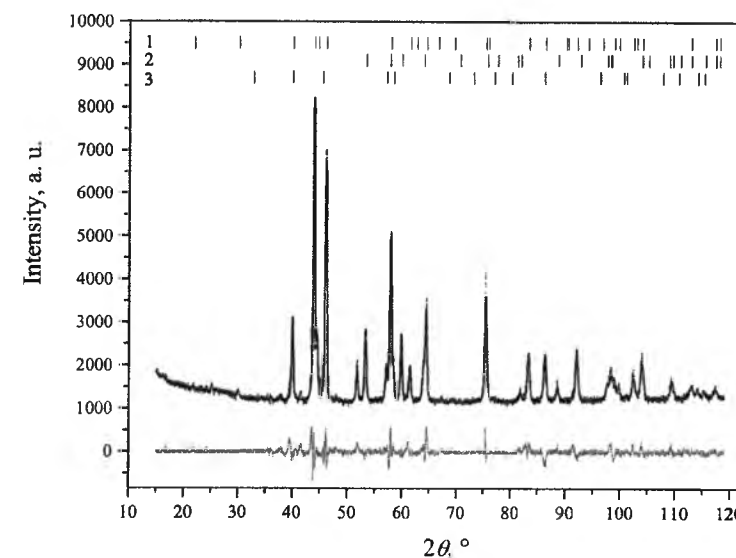


Fig. 2. XRD pattern (Fe K α radiation) of an as-cast alloy of composition Gd_{1.5}Ca_{0.5}FeCoGe₂, which contains the following phases: 1 – Gd_{0.897(9)}Ca_{0.103(9)}FeCoGe₂ (CeAl₂Ga₂, *I4/mmm*), 2 – Ca_{0.5}Fe_{1.5}Co_{1.5}Ge₃ (Y_{0.5}Co₃Ge₃, *P6/mmm*), 3 – FeCoGe (ZrBeSi, *P6₃/mmc*)

Table 1

Crystallographic parameters of the Gd _{1-x} Ca _x FeCoGe ₂ and Ca _{0.5-x} Gd _x Fe _{1.5} Co _{1.5} Ge ₃ phases (homogenized alloy)						
Gd _{1-x} Ca _x FeCoGe ₂ ($x = 0.151(8)$), structure type CeAl ₂ Ga ₂ , space group <i>I4/mmm</i> , $a = 4.00126(9)$, $c = 10.1922(3)$ Å, $R_B = 0.0467$						
Site	Wyckoff position	x	y	z	Occupation	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Gd/Ca	2a	0	0	0	0.849(8)/0.151(8)	0.47(5)
Fe/Co	4d	0	1/2	1/4	0.5/0.5	0.51(5)
Ge	4e	0	0	0.3715(1)	1	0.49(5)
Ca _{0.5-x} Gd _x Fe _{1.5} Co _{1.5} Ge ₃ ($x = 0.045(6)$), structure type Y _{0.5} Co ₃ Ge ₃ , space group <i>P6/mmm</i> , $a = 5.1154(2)$, $c = 4.0142(3)$ Å, $R_B = 0.0933$						
Site	Wyckoff position	x	y	z	Occupation	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Ca/Gd	1a	0	0	0	0.455(6)/0.045(6)	0.47(5)
Fe/Co	3g	1/2	0	1/2	0.5/0.5	0.51(5)
Ge1	2c	1/3	2/3	0	1	0.49(5)
Ge2	2e	0	0	0.290(1)	0.5	0.49(5)

Table 2

Crystallographic parameters of the Gd _{1-x} Ca _x FeCoGe ₂ and Ca _{0.5-x} Gd _x Fe _{1.5} Co _{1.5} Ge ₃ phases (as-cast alloy)						
Gd _{1-x} Ca _x FeCoGe ₂ ($x = 0.103(9)$), structure type CeAl ₂ Ga ₂ , space group <i>I4/mmm</i> , $a = 4.00120(8)$, $c = 10.1872(3)$ Å, $R_B = 0.0498$						
Site	Wyckoff position	x	y	z	Occupation	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Gd/Ca	2a	0	0	0	0.897(9)/0.103(9)	0.34(5)
Fe/Co	4d	0	1/2	1/4	0.5/0.5	0.53(5)
Ge	4e	0	0	0.3722(1)	1	0.52(4)
Ca _{0.5-x} Gd _x Fe _{1.5} Co _{1.5} Ge ₃ ($x = 0$), structure type Y _{0.5} Co ₃ Ge ₃ , space group <i>P6/mmm</i> , $a = 5.1153(2)$, $c = 4.0120(2)$ Å, $R_B = 0.0846$						
Site	Wyckoff position	x	y	z	Occupation	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Ca/Gd	1a	0	0	0	0.5/0	0.34(5)
Fe/Co	3g	1/2	0	1/2	0.5/0.5	0.53(5)
Ge1	2c	1/3	2/3	0	1	0.52(4)
Ge2	2e	0	0	0.293(1)	0.5	0.52(4)

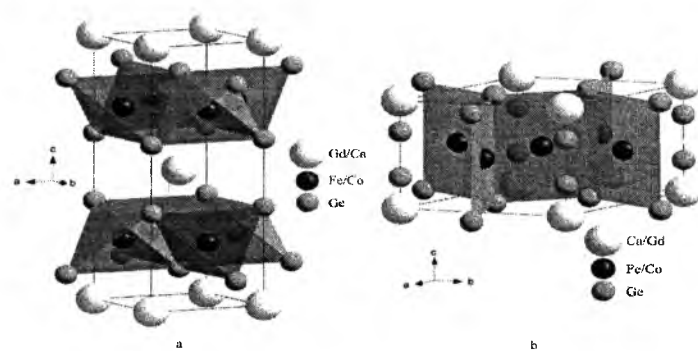


Fig. 3. Crystal structure of the phases (a) Gd_{1-x}Ca_xFeCoGe₂ (CeAl₂Ga₂, *I4/mmm*) and (b) Ca_{0.5-x}Gd_xFe_{1.5}Co_{1.5}Ge₃ (Y_{0.5}Co₃Ge₃, *P6/mmm*)

atoms alone – composition Ca_{0.5}Fe_{1.5}Co_{1.5}Ge₃ ($a = 5.1153(2)$, $c = 4.0120(2)$ Å). Because of the closeness of the atomic scattering factors of Fe and Co, their content ratio cannot be accurately refined from X-ray diffraction data and was constrained in this and the following refinements to its value in the nominal composition of the alloy. Relevant crystallographic parameters of the refined structures are listed in Table 1 and Table 2. Models of the 122 and 0.533 structures are presented in

Fig. 3.

The result, indicating the coexistence of two phases (122 and 0.533) in the alloy with 122 overall composition, motivated more detailed investigations, and additional alloys were synthesized with the compositions given in Table 3.

The diffraction patterns of all of the samples contained 122 and 0.533 phases and small amounts (less than 5 %) of additional ternary and binary phases (among

Table 3

Crystallographic parameters of the Gd _{1-x} Ca _x Fe _{2-y} Co _y Ge ₂ and Ca _{0.5-x} Gd _x Fe _{3-y} Co _y Ge ₃ phases							
Nominal composition of the alloy: Gd _{0.25} Ca _{0.75} Fe _{0.5} Co _{1.5} Ge ₂ , refined composition: Gd _{0.27} Ca _{0.35} Fe _{0.50} Co _{1.50} Ge ₂ , molar ratio 122/0.533 = 0.53/0.47							
Phase 122	Cell parameters, Å		Volume, Å ³	Phase 0.533	Cell parameters, Å		Volume, Å ³
	a	c			a	c	
Gd _{0.610(7)} Ca _{0.390(7)} × ×Fe _{0.5} Co _{1.5} Ge ₂	3.99608(8)	10.2034(3)	162.93(1)	Ca _{0.469(3)} Gd _{0.031(3)} × ×Fe _{0.75} Co _{2.25} Ge ₃	5.1081(1)	3.9751(1)	89.825(6)
Nominal composition of the alloy: Gd _{0.5} Ca _{0.5} Fe _{0.5} Co _{1.5} Ge ₂ , refined composition: Gd _{0.55} Ca _{0.25} Fe _{0.50} Co _{1.50} Ge ₂ , molar ratio 122/0.533 = 0.78/0.22							
Gd _{0.793(8)} Ca _{0.207(8)} × ×Fe _{0.5} Co _{1.5} Ge ₂	3.99644(7)	10.1526(3)	162.15(1)	Ca _{0.5} Fe _{0.75} Co _{2.25} Ge ₃	5.1066(2)	3.9839(3)	89.97(1)
Nominal composition of the alloy: Gd _{0.75} Ca _{0.25} Fe _{0.5} Co _{1.5} Ge ₂ , refined composition: Gd _{0.71} Ca _{0.14} Fe _{0.50} Co _{1.50} Ge ₂ , molar ratio 122/0.533 = 0.83/0.17							
Gd _{0.910(7)} Ca _{0.090(7)} × ×Fe _{0.5} Co _{1.5} Ge ₂	3.99682(6)	10.1279(2)	161.789(8)	Ca _{0.457(3)} Gd _{0.043(3)} × ×Fe _{0.75} Co _{2.25} Ge ₃	5.1106(2)	3.9869(3)	90.18(1)
Nominal composition of the alloy: Gd _{0.25} Ca _{0.75} Fe ₁ Co ₁ Ge ₂ , refined composition: Gd _{0.29} Ca _{0.36} Fe _{1.00} Co _{1.00} Ge ₂ , molar ratio 122/0.533 = 0.52/0.48							
Gd _{0.558(7)} Ca _{0.442(7)} × ×Fe ₁ Co ₁ Ge ₂	4.00003(8)	10.2518(3)	164.03(1)	Ca _{0.450(3)} Gd _{0.050(3)} × ×Fe _{1.5} Co _{1.5} Ge ₃	5.1150(1)	4.0079(1)	90.811(6)
Nominal composition of the alloy: Gd _{0.5} Ca _{0.5} Fe ₁ Co ₁ Ge ₂ , refined composition: Gd _{0.51} Ca _{0.17} Fe _{1.00} Co _{1.00} Ge ₂ , molar ratio 122/0.533 = 0.61/0.39							
Gd _{0.884(6)} Ca _{0.116(6)} × ×Fe ₁ Co ₁ Ge ₂	3.99949(6)	10.1922(2)	163.03(1)	Ca _{0.319(4)} Gd _{0.181(4)} × ×Fe _{1.5} Co _{1.5} Ge ₃	5.1162(1)	4.0105(1)	90.913(6)
Nominal composition of the alloy: Gd _{0.75} Ca _{0.25} Fe _{1.5} Co _{1.5} Ge ₂ , refined composition: Gd _{0.66} Ca _{0.14} Fe _{1.00} Co _{1.00} Ge ₂ , molar ratio 122/0.533 = 0.78/0.22							
Gd _{0.915(7)} Ca _{0.085(7)} × ×Fe ₁ Co ₁ Ge ₂	3.99903(6)	10.1915(2)	162.985(8)	Ca _{0.186(8)} Gd _{0.314(8)} × ×Fe _{1.5} Co _{1.5} Ge ₃	5.1190(2)	4.0168(3)	91.16(1)
Nominal composition of the alloy: Gd _{0.25} Ca _{0.75} Fe _{1.5} Co _{0.5} Ge ₂ , refined composition: Gd _{0.24} Ca _{0.45} Fe _{1.50} Co _{0.50} Ge ₂ , molar ratio 122/0.533 = 0.63/0.37							
Gd _{0.449(6)} Ca _{0.551(6)} × ×Fe _{1.5} Co _{0.5} Ge ₂	3.9976(1)	10.3981(5)	166.17(2)	Ca _{0.5} Fe _{2.25} Co _{0.75} Ge ₃	5.1135(2)	4.0451(2)	91.60(1)
Nominal composition of the alloy: Gd _{0.5} Ca _{0.5} Fe _{1.5} Co _{0.5} Ge ₂ , refined composition: Gd _{0.51} Ca _{0.17} Fe _{1.50} Co _{0.50} Ge ₂ , molar ratio 122/0.533 = 0.62/0.38							
Gd _{0.882(6)} Ca _{0.118(6)} × ×Fe _{1.5} Co _{0.5} Ge ₂	3.99612(6)	10.3272(2)	164.915(8)	Ca _{0.325(4)} Gd _{0.175(4)} × ×Fe _{2.25} Co _{0.75} Ge ₃	5.1189(1)	4.0410(1)	91.70(1)
Nominal composition of the alloy: Gd _{0.75} Ca _{0.25} Fe _{1.5} Co _{0.5} Ge ₂ , refined composition: Gd _{0.63} Ca _{0.12} Fe _{1.50} Co _{0.50} Ge ₂ , molar ratio 122/0.533 = 0.71/0.29							
Gd _{0.909(7)} Ca _{0.091(7)} × ×Fe _{1.5} Co _{0.5} Ge ₂	3.99468(6)	10.3249(2)	164.759(8)	Ca _{0.263(8)} Gd _{0.237(8)} × ×Fe _{2.25} Co _{0.75} Ge ₃	5.1218(1)	4.0436(3)	91.86(1)

them (Co,Fe)₂Ge (structure type Co_{1.75}Ge, *hP6*, *P6₃/mmc*), Ca₇Ge (CuPt₇, *cF32*, *Fm-3m*), GdGe_{1.5} (AlB₂, *hP3*, *P6/mmm*), etc.).

The calculation of the composition of the alloys for each case is shown in Table 3.

III. Discussion

The refinements carried out on the samples listed in Table 3, showed that the alloy compositions are located in a concentration region between the 122 and 0.533 phases (Fig. 4), obviously because of losses of Ca during arc-melting (unfortunately the weight losses were always in the range 3-5 %).

Considering the values of the cell parameters of the 122 and 0.533 phases (see Table 3), the following conclusions can be drawn: the c -parameter of the

tetragonal 122 cell depends more on the Fe/Co and Gd/Ca ratios than the a -parameter (the latter remaining nearly the same). The volume of the 122 cell increases with increasing Fe and Ca content. The c -parameter of the hexagonal 0.533 cell is also more dependent on the Fe/Co content than the a -parameter, but Gd/Ca substitutions have no strong effect on the cell parameters. Contrary to what was observed for the 122 phase, the cell volume of the 0.533 phase increases with decreasing Ca content. The results are shown in Figs 5 and 6, which also take into consideration information (Table 4) about quaternary and ternary phases obtained for other alloys: GdFe_{1.5}Co_{0.5}Ge₂ (122 phase), GdFeCoGe₂ (122), GdFe_{0.5}Co_{1.5}Ge₂ (122), CaCo₂Ge₂ (122), Gd_{0.5}Fe_{2.25}Co_{0.75}Ge₃ (0.533), Gd_{0.5}Fe_{1.5}Co_{1.5}Ge₃ (0.533), Ca_{0.5}Co₃Ge₃ (0.533) [9], Ca_{0.5}Fe₃Ge₃ (0.533), and from [7,8] – GdFe₂Ge₂ (122), Gd_{0.5}Fe₃Ge₃ (0.533), and GdCo₂Ge₂ (122), and Gd_{0.5}Co₃Ge₃ (0.533) from [10].

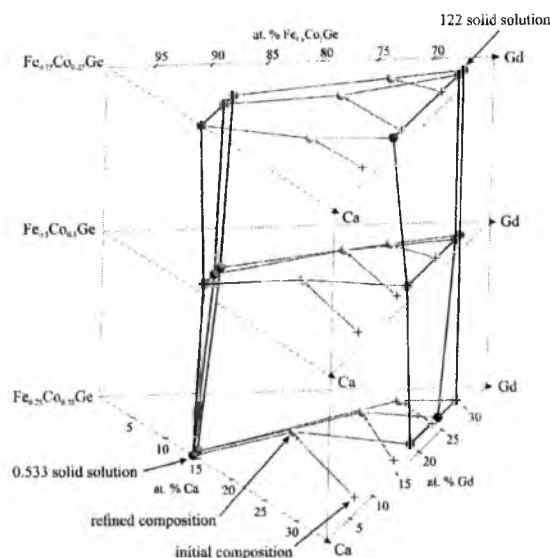


Fig. 4. 122 and 0.533 solid solutions in the quinary Gd-Ca-Fe-Co-Ge system.

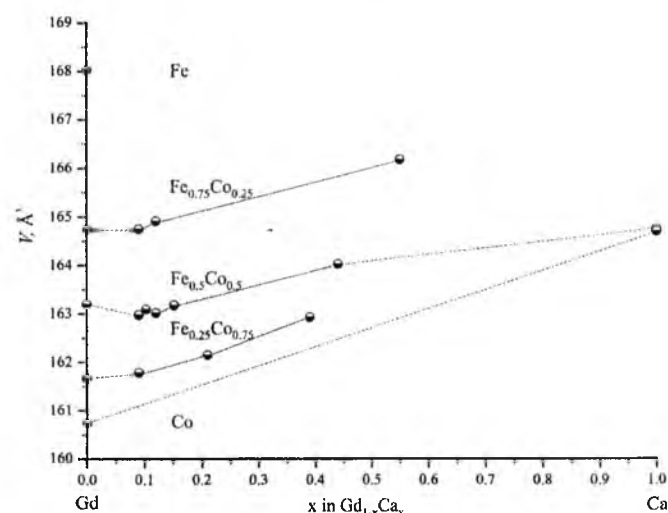
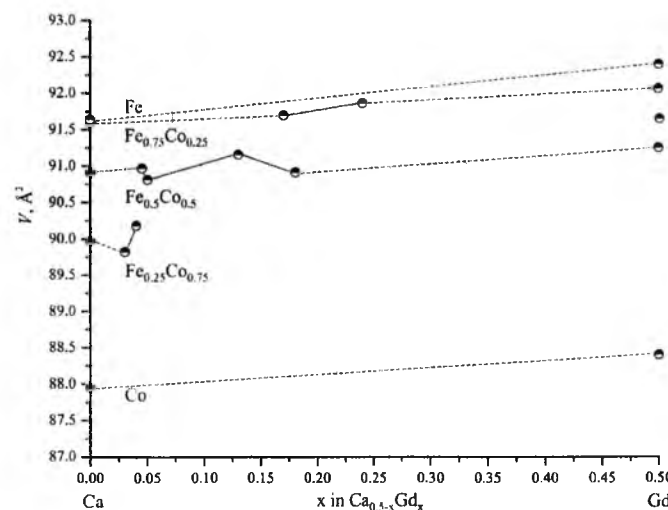
Fig. 5. Cell volume versus $Gd_{1-x}Ca_x$ composition of the 122 solid solution in the quinary Gd-Ca-Fe-Co-Ge system.Fig. 6. Cell volume versus $Ca_{0.5-x}Gd_x$ composition of the 0.533 solid solution in the quinary Gd-Ca-Fe-Co-Ge system.

Table 4

Crystallographic parameters of quaternary and ternary 122 and 0.533 phases in the Gd-Fe-Co-Ge, Gd-{Fe,Co}-Ge and Ca-{Fe,Co}-Ge systems

Phase 122	Cell parameters, Å		Volume, Å ³	Reference
	a	c		
GdFe ₂ Ge ₂	3.9867	10.4798	166.56	[7]
	3.989	10.485	166.84	[8]
GdFe _{1.5} Co _{0.5} Ge ₂	3.99419(5)	10.3271(2)	164.754(7)	this work
GdFeCoGe ₂	3.99915(7)	10.2055(2)	163.218(9)	this work
GdFe _{0.5} Co _{1.5} Ge ₂	3.99750(7)	10.1173(3)	161.67(6)	this work
GdCo ₂ Ge ₂	3.996	10.066	160.73	[8]
CaCo ₂ Ge ₂	4.0011(8)	10.291(4)	164.7(1)	this work
	3.9900	10.298	163.95	[9]
Phase 0.533	Cell parameters, Å		Volume, Å ³	Reference
	a	c		
Gd _{0.5} Fe ₃ Ge ₃	5.1176	4.0714	92.49	[9]
Gd _{0.5} Fe _{2.25} Co _{0.75} Ge ₃	5.1225(7)	4.052(1)	92.08(5)	this work
Gd _{0.5} Fe _{1.5} Co _{1.5} Ge ₃	5.1247(8)	4.010(1)	91.25(5)	this work
Gd _{0.5} Co ₃ Ge ₃	5.096	3.931	88.41	[10]
Ca _{0.5} Fe ₃ Ge ₃	5.10167(9)	4.06565(7)	91.641(5)	this work
Ca _{0.5} Co ₃ Ge ₃	5.0899(2)	3.9199(1)	87.948(9)	this work

Conclusions

The new quinary phases $Gd_{1-x}Ca_xFe_{2-y}Co_yGe_2$ ($x = 0.085(7)$ - $0.551(6)$, $y = 0.25$ - 0.75 , $a = 3.99468(6)$ - $4.00003(8)$, $c = 10.1279(2)$ - $10.3981(5)$ Å), with $CeAl_2Ga_2$ -type structure ($I10$, $I4/mmm$), and $Ca_{0.5-x}Gd_xFe_{3-y}Co_yGe_3$ ($x = 0.031(1)$ - $0.314(8)$, $y = 0.75$ - 2.25 , $a = 5.1081(1)$ - $5.1218(1)$, $c = 3.9751(1)$ - $4.0451(2)$ Å), with $Y_{0.5}Co_3Ge_3$ -type structure ($hP8-2$, $P6/mmm$), were found at 500°C in the Gd-Ca-Fe-Co-Ge system. The regions of solid solutions indicated above were deduced from structural refinements of various samples, however, the existence of complete solid solutions based on the ternary compounds cannot be ruled out. The new quaternary 122 phase $GdFe_{2-y}Co_yGe_2$ ($y = 0.5$ - 1.5 , $a = 3.99419(5)$ - $3.99750(7)$, $c = 10.3271(2)$ - $10.1173(3)$ Å) and the 0.533 phases $Gd_{0.5}Fe_{3-y}Co_yGe_3$ ($y = 0.75$ - 1.5 , $a = 5.1247(8)$ - $5.1225(7)$, $c = 4.052(1)$ - $4.010(1)$ Å), $Ca_{0.5-x}Gd_xFe_{3-y}Co_yGe_3$ ($y = 0.75$ - 2.25 , $a = 5.1135(2)$ - $5.1066(2)$, $c = 4.0451(2)$ - $3.9839(3)$ Å), $Ca_{0.5}Fe_3Ge_3$ ($a =$

$5.10167(9)$, $c = 4.06565(7)$ Å), and $Ca_{0.5}Co_3Ge_3$ ($a = 5.0899(2)$, $c = 3.9199(1)$ Å), were also found during the investigation. The observations raise the question concerning the possible existence of complete multicomponent solid solutions $Gd_{1-x}Ca_xFe_{2-y}Co_yGe_2$ and $Ca_{0.5-x}Gd_xFe_{3-y}Co_yGe_3$ between the boundary ternary compounds.

Acknowledgments

This work was supported by the Ministry of Education and Sciences of Ukraine under the grants No. 0112U001279 and No. 0112U001280.

Gvozdet'skiy V.Ya. – post-graduate student at the Department of Inorganic Chemistry;
Gladyshevskii R.E. – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine,
 Director of the Department of Inorganic Chemistry;
German N.V. – Director of the Laboratory of Inorganic Chemistry and X-Ray Structure Analysis, Department of Inorganic Chemistry.

- [1] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$, Phys. Rev. Lett. 101, 1 (2009).
- [2] P. Villars, K. Cenzual (Eds.), Pearson's Crystal Data, Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (Materials Park (OH): ASM International, 2012).
- [3] W. Kraus, G. Nolze, PowderCell for Windows, Federal Institute for Materials Research and Testing (Berlin, 1999).
- [4] E. Parthé, L. Gelato, B. Chabot, M. Penzo, K. Cenzual, R. Gladyshevskii, TYPIX, Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types (Springer-Verlag, Berlin, Vols. 1-4, 1993/1994).
- [5] J. Rodríguez-Carvajal, Recent developments of the program FULLPROF, IUCr Newsletter 26, 12 (2001).
- [6] V. Gvozdet'skiy, N. German, R. Gladyshevskii, Quinary phases with $CeAl_2Ga_2$ and $Y_{0.5}Co_3Ge_3$ structure types (Coll. Abstr. XIII Int. Sem. Phys. Chem. Solids, Lviv, 2012), p. 39.

- [7] V. Gvozdetzkyi, N. German, R. Gladyshevskii, Phase equilibria in the Gd–Fe–{Ga,Ge}–Sb system at 500°C. Crystallographic parameters of the $GdFe_2Ge_2$ and $GdFe_{0.52}Ge_2$ compounds, Visn. Lviv. Univ., Ser. Khim. 53, 12 (2012).
- [8] W. Rieger, E. Parthé, Ternäre Erdalkali- und Seltene Erdmetall-Silicide und Germanide mit $ThCr_2Si_2$ -Struktur, Monatsh. Chem. 100, 444 (1969).
- [9] G. Venturini, B. Malaman, X-ray single crystal refinements on some RT_2Ge_2 compounds ($R = Ca, Y, La, Nd, U; T = Mn-Cu, Ru-Pd$): evolution of the chemical bonds, J. Alloys Comp. 235, 201 (1996).
- [10] W. Buchholz, H.U. Schuster, Intermetallische Phasen mit B35-Überstruktur und Verwandtschaftsbeziehung zu $LiFe_6Ge_6$, Z. Anorg. Allg. Chem. 482, 44 (1981).

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428

В.А. Ромака^{1,2}, П. Рогль³, Ю.В. Стадник⁴, Л.П. Ромака⁴, Р.О. Корж²,
Д. Качаровський⁵, В.Я. Крайовський², А.М. Горинь⁴

Дослідження напівпровідникового твердого розчину $V_{1-x}Ti_xFeSb$. I. Особливості електрокінетичних характеристик

В.Я. Гвоздецький, Р.Є. Гладишевський, Н.В. Герман

Багатокомпонентні фази зі структурами типів $CeAl_2Ga_2$ та $Y_{0.5}Co_3Ge_3$ у системі Gd–Ca–Fe–Co–Ge

Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, volodymyr.gvozdetzkyi@gmail.com

За результатами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу у системах Gd–Ca–Fe–Co–Ge при 500°C знайдено нові п'ятикомпонентні фази зі структурами типів $CeAl_2Ga_2$ ($I110, I4/mmm$) та $Y_{0.5}Co_3Ge_3$ ($hP8-2, P6/mmm$): $Gd_{1-x}Ca_xFe_{2-y}Co_yGe_2$ ($x = 0.085(7)-0.551(6), y = 0.25-0.75, a = 3.99468(6)-4.00003(8), c = 10.1279(2)-10.3981(5) \text{ \AA}$) та $Ca_{0.5-x}Gd_xFe_{3-y}Co_yGe_3$ ($x = 0.031(1)-0.314(8), y = 0.75-2.25, a = 5.1081(1)-5.1218(1), c = 3.9751(1)-4.0451(2) \text{ \AA}$). Параметр c тетрагональної комірки структури типу $CeAl_2Ga_2$ (122) більшою мірою залежить від співвідношення Fe/Co та Gd/Ca, ніж параметр a (залишається майже однаковим). Таким чином, із збільшенням вмісту Fe та Ca, об'єм комірки закономірно збільшується. Параметр c гексагональної комірки структури типу $Y_{0.5}Co_3Ge_3$ (0.533) також більшою мірою залежить від співвідношення Fe/Co, ніж параметр a , проте заміщення Gd/Ca майже не впливає на значення параметрів комірки. Нові тернарні та тернарні фази були також знайдені: $GdFe_{2-y}Co_yGe_2$ ($y = 0.5-1.5, a = 3.99419(5)-3.99750(7), c = 10.3271(2)-10.1173(3) \text{ \AA}$) зі структурою типу $CeAl_2Ga_2$ та $Gd_{0.5}Fe_{3-y}Co_yGe_3$ ($y = 0.75-1.5, a = 5.1247(8)-5.1225(7), c = 4.052(1)-4.010(1) \text{ \AA}$), $Ca_{0.5}Fe_{3-y}Co_yGe_3$ ($y = 0.75-2.25, a = 5.1153(2)-5.1066(2), c = 4.0451(2)-3.9839(3) \text{ \AA}$), $Ca_{0.5}Fe_3Ge_3$ ($a = 5.10167(9), c = 4.06565(7) \text{ \AA}$) та $Ca_{0.5}Co_3Ge_3$ ($a = 5.0899(2), c = 3.9199(1) \text{ \AA}$) зі структурою типу $Y_{0.5}Co_3Ge_3$. Останні дві фази разом із раніше відомими сполуками $Gd_{0.5}Fe_3Ge_3$ та $Gd_{0.5}Co_3Ge_3$ є граничними складами із можливого неперервного твердого розчину $Ca_{0.5-x}Gd_xFe_{3-y}Co_yGe_3$, як і відповідні тернарні сполуки (окрім системи Ca–Fe–Ge) зі структурою типу $CeAl_2Ga_2$ є граничними складами розчину $Gd_{1-x}Ca_xFe_{2-y}Co_yGe_2$.

Ключові слова: система Gd–Ca–Fe–Co–Ge, інтерметаліди, твердий розчин, кристалічна структура.

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3-6, Львів, 79060, Україна, e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

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

³Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Верінгерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія, e-mail: peter.franz.rogl@univie.ac.at;

⁴Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна, e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua;

⁵Інститут низьких температур і структурних досліджень Польської Академії наук, Р.О. Бокс 1410, 50-950, Вроцлав, Польща, e-mail: D.Kaczorowski@int.pan.wroc.pl

Досліджено особливості температурних та концентраційних характеристик питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс напівпровідникового твердого розчину $V_{1-x}Ti_xFeSb$ у діапазонах температур та концентрацій: $T = 4,2 - 400 \text{ K}$ та $Ti_{N_A} \approx 9.5 \cdot 10^{19} - 3.6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,005 - 0,20$). Встановлено існування невідомого раніше механізму генерування структурних дефектів донорної природи, які визначають провідність n -VFeSb та $V_{1-x}Ti_xFeSb$. Підтверджено акцепторну природу структурних дефектів, генерованих у $V_{1-x}Ti_xFeSb$, при заміщенні V атомами Ti.

Ключові слова: напівпровідник, електропровідність, електронна структура.

Стаття поступила до редакції 25.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Представлені результати досліджень мають ту особливість, що завершують дискусію стосовно обставин, які визначають механізми електропровідності інтерметалічного напівпровідника n -VFeSb, а також твердих розчинів на його основі [1-6]. Саме незрозуміння особливостей кристалічної структури, зокрема, механізмів формування структурних дефектів в n -VFeSb, які власне і визначають провідності напівпровідника, а також є основою для розрахунку електронної структури, не дозволяли несуперечливо трактувати експериментальні результати та оптимізувати характеристики для отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z [7]. Мова йде про вибір оптимальних значень питомого опору, коефіцієнтів термо-ерс та теплопровідності n -VFeSb, легованого акцепторними і/або донорними домішками, які забезпечать максимальні значення Z .

В [1] при дослідженні електронної структури та кінетичних характеристик VFeSb, отримали суперечливі результати. Зокрема, значення коефіцієнта термо-ерс у діапазоні температур $T = 4,2 - 500 \text{ K}$ були від'ємними, що вказує на електрони

як основні носії струму, однак результати розрахунку електронної структури фіксували рівень Фермі ϵ_F поблизу валентної зони, що можливе лише за умови дірок як основних носіїв струму. Подібні результати розрахунків електронної структури VFeSb отримано у [2].

У [3], досліджуючи електронну структуру VFeSb методом ККР, виходили з того, що кристалічна структура сполуки є упорядкованою і всі атоми займають належні їм кристалографічні позиції у відповідності до структурного типу $MgAgAs$ [8]. За таких умов розрахунків рівень Фермі ϵ_F у VFeSb фіксується біля зони провідності, що узгоджується з даними експерименту. Однак у $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0,08$ [9], розрахунки розташовують ϵ_F у валентній зоні, а температурні залежності питомого опору є типовими для напівпровідників, що вказує на положення рівня Фермі у забороненій зоні.

Оскільки в основі розрахунків електронної структури є побудова комірки Вігнера-Зейтца, що є оберненою до елементарної комірки, то за умови коректності використання математичного апарату неадекватність результатів експерименту та розрахунків є свідченням або не розуміння структурних особливостей напівпровідника, або

невміння ці особливості урахувати. Адже структурний дефект не лише понижує локальну симетрію, він вносить збурення у перерозподіл електронної густини. А тому при розрахунках виникає проблема, з одного боку, зберегти симетрію кристалу на макрорівні, а з іншого боку – урахувати зміну як локальної симетрії, так і перерозподіл електронної густини.

Ми вважаємо, що невідповідність між результатами експерименту та розрахунків у n -VFeSb та твердих розчинів, зокрема, $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $VFe_{1-x}Cu_xSb$ [1-6], зумовлена нерозумінням природи дефектів структури. Як наслідок, пошук оптимальних концентрацій домішки в n -VFeSb для отримання максимальних значень Z здійснюється, наприклад, у [5, 6] методом «проб та похибок», що допустимо у наукових дослідженнях, однак є неприйнятним при розробленні технології отримання нових термоелектричних матеріалів. Представлені результати лежать в основі розроблення такої технології. У першій частині проведено аналіз результатів електрокінетичних досліджень $V_{1-x}Ti_xFeSb$. У другій частині, застосувавши метод оптимізації моделі кристалічної структури, суть якого полягає у співставленні результатів структурних, енергетичних та кінетичних характеристик [10], запропоновано механізм одночасного генерування у кристалі структурних дефектів донорної та акцепторної природи, а також встановлено їх співвідношення у залежності від концентрації Ti. Саме такий механізм дефектоутворення визначає провідність $V_{1-x}Ti_xFeSb$.

Зразки $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0 - 0,20$, синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ) та коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді у діапазонах температур $T = 4,2 - 400$ К та концентрацій Ti $N_A^{Ti} \approx 9,5 \cdot 10^{19} - 3,6 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x = 0,005 - 0,20$).

I. Дослідження електрокінетичних характеристик $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Спочатку проаналізуємо температурні залежності питомого опору та коефіцієнта термо-ерс n -VFeSb (рис. 1). У діапазоні $T = 4,2 - 80$ К провідність носить активаційний характер і є стрибковою провідністю зі змінною довжиною стрибка (vrh) ε_3^p [11], на що вказує лінійна залежність $\ln(\rho(1/T)^{1/4})$ (вставка рис. 1), а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс видають електрони як основні носії заряду. При підвищенні температури ($T > 80$ К) активаційна провідність переходить у зонну, яку визначають вільні електрони, а рівень Фермі ε_F переходить із домішкової донорної зони у зону провідності. За таких умов значення $\rho(T)$ зростають при збільшенні температури у силу механізмів розсіювання. У перехідній області від активаційної провідності до

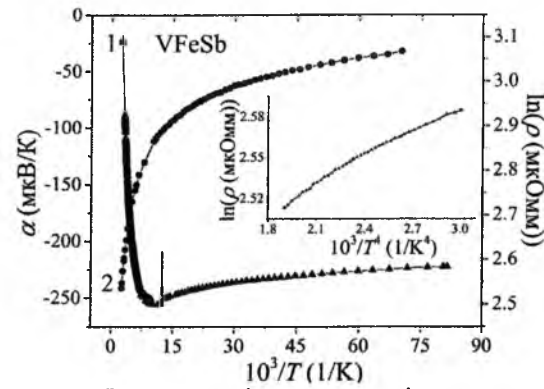


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) n -VFeSb. Вставка: залежність $\ln(\rho(1/T)^{1/4})$ у діапазоні $T = 12 - 80$ К.

зонної (стрілка на рис. 1) вдалося визначити енергію активації з рівня Фермі ε_F у зону провідності $\varepsilon_1^p = 1,6$ меВ. З іншого боку, те, що стрибкова провідність є визначальною до 80 К, а між зоною провідності та домішковою зоною існує незначний енергетичний зазор, вказує на значну ширину домішкової зони (~ 7 меВ).

У даному контексті виникає логічне запитання, а якою є природа домішкової донорної зони у n -VFeSb? Зазначимо, що термін «домішкова зона» є умовним, оскільки це можуть бути енергетичні рівні, утворені різними дефектами донорної природи, які існують у кристалі, що спотворює краї зон, формуючи «хвости» [11]. З іншого боку, у сильно легованих та компенсованих напівпровідниках (СЛКН) урахування впливу електростатичної взаємодії різноманітних заряджених комплексів, розташуваних яких носить флуктуаційний характер, суттєво впливає на зонну структуру і приводить до флуктуації потенціального рельєфу та модуляції зон неперервних енергій [12, 13]. При низьких температурах легований кристалічний напівпровідник являє собою неупорядковану систему, яка нагадує аморфні системи з властивими їм «хвостами зон» [11].

Перейдемо тепер до аналізу температурних та концентраційних залежностей питомого електроопору та коефіцієнта $V_{1-x}Ti_xFeSb$. Нас цікавлять процеси, що відбуваються при $T \geq 80$ К, оскільки саме за таких температур можна виявити закономірності, що визначають механізми провідності СЛКН [12, 13]. Виходячи з електронної будови V ($3d^3 4s^2$) та Ti ($3d^2 4s^2$) зрозуміло, що заміщення V на Ti генеруватиме дефекти акцепторної природи, оскільки Ti має на один $3d$ -електрон менше. Значення $\rho(T)$ у діапазоні концентрацій $N_A^{Ti} \approx 9,5 \cdot 10^{19} - 3,6 \cdot 10^{20}$ см⁻³ ($x = 0,005 - 0,02$) зростають з ростом температури (рис. 2,а), що можливо за умов перебування ε_F у зоні провідності. На це вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс (рис. 3,б, 4,б). З іншого боку, викликає подив той факт, що при фіксованій температурі у цьому ж діапазоні концентрацій значення $\rho(x)$ зменшуються

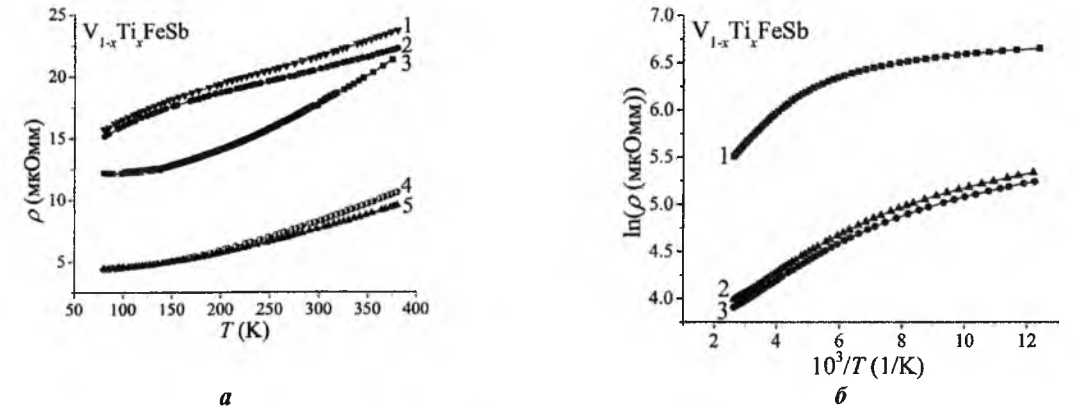


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору ρ $V_{1-x}Ti_xFeSb$: а: 1 – $x = 0,15$, 2 – $x = 0,20$, 3 – $x = 0,4$ – $x = 0,005$, 5 – $x = 0,02$; б: 1 – $x = 0,03$, 2 – $x = 0,08$, 3 – $x = 0,10$.

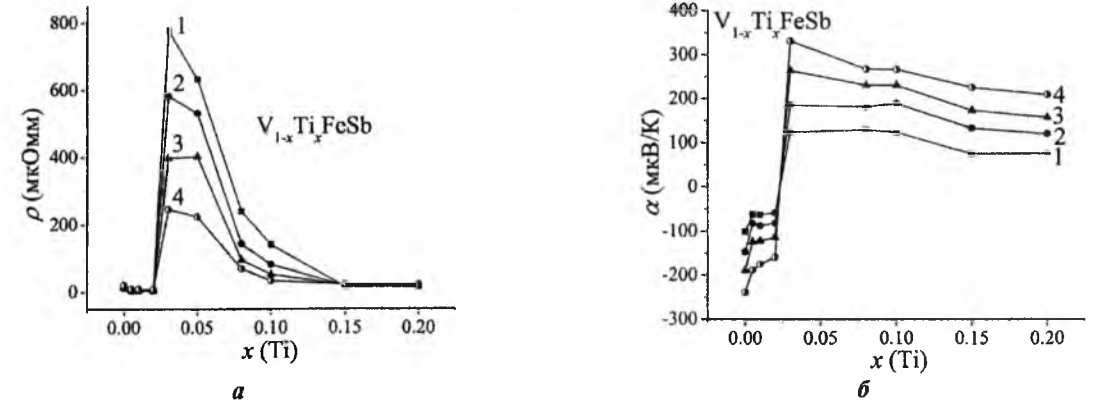


Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору ρ (а) та коефіцієнта термо-ерс α (б) $V_{1-x}Ti_xFeSb$ при різних температурах: 1 – $T = 80$ К, 2 – $T = 160$ К, 3 – $T = 250$ К, 4 – $T = 380$ К.

(рис. 3,а). Так, при $T = 160$ К значення $\rho(x)$ зменшувалися від $\rho(x = 0,005) = 5,262$ мкОм·м до $\rho(x = 0,02) = 5,138$ мкОм·м, а при $T = 250$ К – від $\rho(x = 0,005) = 6,995$ мкОм·м до $\rho(x = 0,02) = 6,687$ мкОм·м. Тобто, увіши у n -VFeSb гігантське число акцепторів ($N_A^{Ti} \approx 3,6 \cdot 10^{20}$ см⁻³) ми не лише не «втягнули» рівень Фермі ε_F у заборонену зону, але й збільшили провідність, що можливо лише при збільшенні числа вільних електронів. Даний результат дозволяє припустити, що у кристалі одночасно з акцепторами генеруються донори за невідомим механізмом.

При концентраціях $N_A^{Ti} \approx 5,7 \cdot 10^{20} - 1,9 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x = 0,03 - 0,10$) температурні залежності питомого електроопору $V_{1-x}Ti_xFeSb$ набувають напівпровідникового характеру вказуючи, що ε_F знаходиться у забороненій зоні (рис. 2,б). Це є причиною стрімкого збільшення значень $\rho(x)$ (рис. 3,а). У той же час, характер зміни значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ (рис. 3,б) свідчить, що рівень Фермі розташовується тепер біля валентної зони, а значення $\alpha(x) > 0$. Подальше збільшення концентрації акцепторів у n -VFeSb ($0,10 < x \leq 0,20$) прогнозовано призведе до металізації провідності – реалізується перехід Андерсона [11], а вільні дірки стають основними носіями струму.

Отже, аналіз кінетичних характеристик n -VFeSb та $V_{1-x}Ti_xFeSb$ вказує на наявність невідомого досі

механізму генерування донорів, що визначає провідність напівпровідника.

II. Дослідження енергетичних характеристик $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Перейдемо до аналізу енергетичних характеристик $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0 - 0,02$. У [14] показано, що у СЛКН значення енергій активації ε_1^α та ε_3^α , визначені з високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$, пропорційні, відповідно, амплітуді модуляції великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації: чим вищим є ступінь компенсації, тим більшою є амплітуда модуляції [12, 13]. У випадку n -VFeSb значення амплітуди великомасштабної флуктуації становить $\varepsilon_1^\alpha = 41,5$ меВ, а глибина потенціальної ями $\varepsilon_3^\alpha = 0,2$ меВ.

Легування n -VFeSb акцепторною домішкою Ti логічно супроводжується збільшенням ступеню компенсації, на що вказує ріст залежності $\varepsilon_1^\alpha(x)$ на ділянці $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0 - 0,02$ (рис. 5,а). Найбільше значення $\varepsilon_1^\alpha(x)$ отримано у $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0,03$,

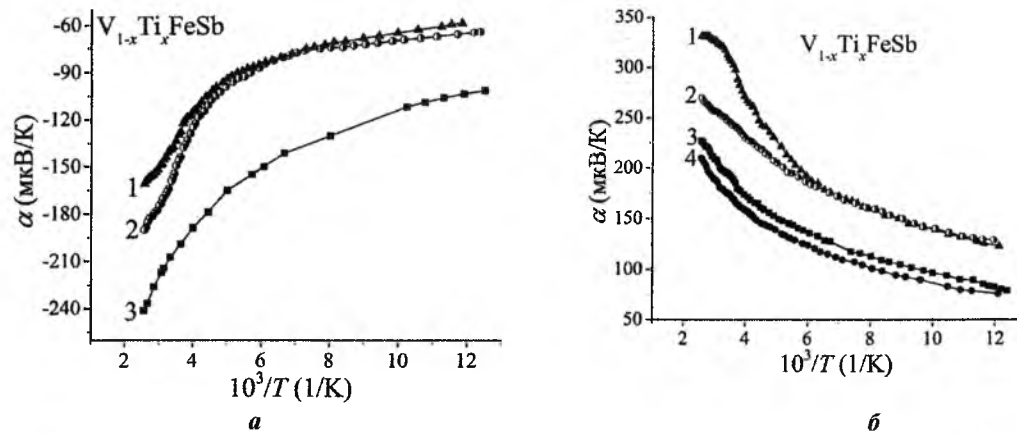


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс α $V_{1-x}Ti_xFeSb$: (а): 1 – $x = 0,02$, 2 – $x = 0,005$, 3 – $x = 0$; (б): 1 – $x = 0,03$, 2 – $x = 0,08$, 3 – $x = 0,15$, 4 – $x = 0,20$.

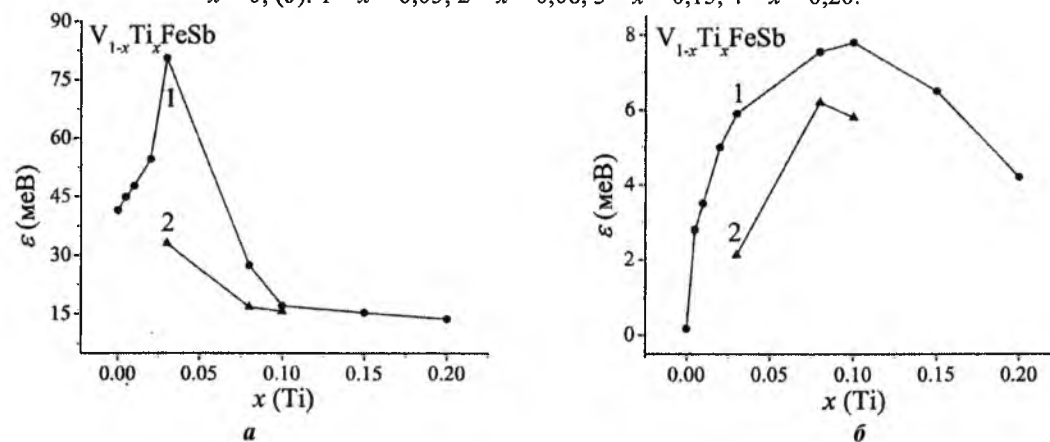


Рис. 5. Зміна значень енергій активації ϵ_1^α (1) і ϵ_1^ρ (2) (а) та ϵ_3^α (1) і ϵ_3^ρ (2) (б) $V_{1-x}Ti_xFeSb$.

однак тепер це напівпровідник діркового типу. Оскільки ступінь компенсації показує відношення числа донорів і акцепторів, можемо оцінити межі концентрації неконтрольованих донорів N_D у $V_{1-x}Ti_xFeSb$: $3,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,02$) $< N_D < 5,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,03$).

У напівпровіднику $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $0,03 < x \leq 0,20$, концентрація акцепторів перевищує концентрацію донорів, що зменшує ступінь компенсації, а залежність $\epsilon_1^\alpha(x)$ прогнозовано спадає (рис. 5,а). Факт дрейфу рівня Фермі ϵ_F до валентної зони, яку згодом перетне, показує характер зміни значень енергії активації $\epsilon_1^\rho(x)$ з рівня Фермі ϵ_F зону (рис. 5,а). Видно, що значення $\epsilon_1^\rho(x)$ монотонно зменшуються від $\epsilon_1^\rho(x = 0,03) = 33,1 \text{ meV}$ до $\epsilon_1^\rho(x = 0,10) = 15,1 \text{ meV}$. Металізація провідності $V_{1-x}Ti_xFeSb$ при $x > 0,10$ є свідченням перетину рівнем Фермі ϵ_F валентної зони – реалізувався перехід провідності Андерсона [11].

Прогнозованою є поведінка енергії активації стрибкової провідності $\epsilon_3^\rho(x)$ у діапазоні $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $0,03 \leq x \leq 0,08$. Те, що при $x > 0,08$ значення енергії

$\epsilon_3^\rho(x)$ зменшуються і рівні нулю при $x > 0,10$ пов'язано із збільшенням перекриття хвильових функцій акцепторів у силу значної їх концентрації ($N_A^{Ti} \approx 1,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,10$)). Натомість глибина потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації, яка пропорційна ϵ_3^α , починає зменшуватися лише при перетині ϵ_F валентної зони. Така поведінка $\epsilon_3^\alpha(x)$ вказує на появу у напівпровіднику $V_{1-x}Ti_xFeSb$ тепер діркового типу провідності донорів за невідомим механізмом, які «сповільнюють» зменшення ступеню компенсації. Зрозуміло, що швидкість генерування донорів поступається швидкості генерування акцепторів при заміщенні V на Ti.

Таким чином, аналіз електрокінетичних та енергетичних характеристик n - $VFeSb$, легованого Ti, вказує на наявність у напівпровіднику структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають його провідність. Якою є природа донорів і у який спосіб вони генеруються ми дослідимо у наступній роботі.

Ромака В.А. - д.т.н., професор, ст.н.сп.;
Рогль П. (Rogl Peter) - доктор фізики, професор,
директор Інституту фізичної хімії Віденського
університету (Відень, Австрія);

Качаровський Д. (Kaczorowski Dariusz) - доктор
фізики, професор, директор Інституту низьких
температур та структурних досліджень ПАН;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий
співробітник;

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий
співробітник;
Корж Р.О. - к.т.н., доцент, керуючий справами;
Крайовський В.Я. - к.т.н., проректор;
Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий
співробітник.

- [1] D.P. Young, P. Khalifah, R. J. Cava, A. P. Ramirez, J. Appl. Phys. 87, 317 (2000).
- [2] K. Kaczmarzka, J. Pierre, J. Beille, J. Tobola, R.V. Skolozdra, G.A. Melnik, J. Magnetism and Magnetic Materials 187, 210 (1998).
- [3] Yu. Stadnyk, A. Horyn, V. Sechovsky, L. Romaka, Ya. Mudryk, J. Tobola, T. Stopa, S. Kaprzyk, A. Kolomiets, J. Alloys Compd. 402, 30 (2005).
- [4] V.V. Romaka, L. Romaka, Yu. Stadnyk, V. Gvozdetskii, R. Gladyshevskii, N. Skryabina, N. Melnychenko, V. Hlukhyu, T. Fässler, Eur. J. Inorg. Chem. 2588 (2012).
- [5] Chenguang Fu, Hanhui Xie, Yintu Liu, T.J. Zhu, Jian Xie, X.B. Zhao, Intermetallics 32, 39 (2013).
- [6] Minmin Zou, Jing-Feng Li, Takuji Kita, J. Solid State Chem., 198, 125 (2013).
- [7] Л.И. Анатычук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства (Наукова думка, К., 1979).
- [8] R. Ferro and A. Saccone. Intermetallic Chemistry (Elsevier, Amsterdam, 2008).
- [9] Yu. Stadnyk, L. Romaka, Yu. Gorelenko, A. Tkachuk, J. Pierre, Intern. Conf. on Thermoelectrics. Proceed. 8-11 June, 2001, Beijing, China, P. 251-253.
- [10] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники; властивості та застосування (Львівська політехніка, Львів, 2011).
- [11] N.F. Mott. Metal-insulator transitions (Taylor & Francis, London-Bristol, 1990).
- [12] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, ЖЭТФ 61, 816 (1971).
- [13] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ 62, 1156 (1972).
- [14] D. Fruchart, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Yu.K. Gorelenko, M.G. Shelyapina, V.F. Chekurin, J. Alloys Compd. 438, 8 (2007).

V.A. Romaka^{1,2}, P. Rogl³, Yu.V. Stadnyk⁴, L.P. Romaka⁴, R.O. Korzh²,
D. Kaczorowski⁵, V.Ya. Krayovsky², A.M. Horyn⁴

Investigation of $V_{1-x}Ti_xFeSb$ Semiconductor Solid Solution. I. Peculiarities of Electrokinetic Characteristics

¹Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, NAS of Ukraine, Naukova str., 3-b, Lviv, 79060, Ukraine;

²National University "Lvivska Politechnika", Bandera str., 12, Lviv, 79013, Ukraine;

³Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Währingerstrasse, 42, Wien, A-1090, Austria;

⁴Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 6, Lviv, 79005, Ukraine;

⁵Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950, Wrocław, Poland

The peculiarities of the temperature and concentration characteristics of resistivity and thermopower of $V_{1-x}Ti_xFeSb$ semiconductor solid solution were investigated in the temperature and concentration ranges of $T = 4.2 - 400 \text{ K}$ and $Ti \ N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19} - 3.6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.005 - 0.20$), respectively. The existence of previously unknown mechanism for the generation of structural defects with donor nature which determined the conduction of n - $VFeSb$ and $V_{1-x}Ti_xFeSb$ was established. The acceptor type of structural defects generated in $V_{1-x}Ti_xFeSb$ by substitution of V atoms by Ti ones was confirmed.

Keywords: semiconductor, electrical conduction, electronic structure.

L. Korotkov¹, D. Likhovaja¹, R. Levitsky², I. Zachek³, A. Vdovych²
Dielectric, Electromechanical and Elastic Properties of
 $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ Compounds

¹Voronezh State Technical University, Moskovski Pr., 14, 394026, Voronezh, Russia

²Institute for Condensed Matter Physics, 1 Svientsitskii str., 79011 L'viv, Ukraine

³Lviv Polytechnic National University, 12 Bandery str., 79013, L'viv, Ukraine

We describe the available experimental data for the dielectric, piezoelectric, and elastic characteristics of the $NH_4H_2PO_4$ antiferroelectric crystals, using the proposed microscopic theory. Within the framework of the thermodynamic theory and using the obtained experimental data we calculate the dielectric, piezoelectric, and elastic characteristics of the $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ compounds at $x > 0.32$.

Keywords: ferroelectrics, cluster approximation, dielectric permittivity, piezoelectric coefficients, elastic constant.

Стаття поступила до редакції 17.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Introduction

Since the 1990-ies, large attention has been paid to investigations of the $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ type systems, undergoing the phase transitions to the proton glass phase at low temperatures. Theoretical description of the thermodynamic and dielectric properties of these compounds is a complicated and unsolved problem of statistical physics. Description of their dynamic properties within a microscopic approach is particularly interesting. Experimental studies and theoretical description of the temperature curves of real and imaginary parts of the dynamic dielectric permittivity tensor at different frequencies, especially the low-temperature curves of the imaginary parts at low frequencies, are very important.

In earlier theories of the $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ type mixtures either short-range [1] or long-range [2, 3] interactions were taken into account. However, in these crystals the $PO_4(AsO_4)$ tetrahedra and their random surrounding by the Rb or NH_4 ions play a dominant role in the formation of the system energy levels and give rise to a random internal field. At the same time, a crucial role in formation of the ferroelectric and antiferroelectric structures is played by the long-range interactions.

Two types of random interactions for simple Ising systems with pair interactions have

been taken into account in [4, 5] in the cluster approach. In [6-9] using the four-particle cluster

approximation a satisfactory quantitative description of experimental data for the temperature curves of polarization, Edwards-Anderson parameter, longitudinal and transverse permittivities of the $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ type systems has been obtained. However, in the intermediate composition range, as well as near the transition temperatures some qualitative and quantitative discrepancies between the theory and experiment do take place.

The ferroelectric crystals of the KD_2PO_4 family are piezoelectric in both phases, which essentially affects the behavior of their physical characteristics. Description of the dielectric properties of the MD_2PO_4 type ferroelectrics within the framework of the conventional proton ordering model (see [10, 11]) was restricted to the static limit and to the high-frequency relaxation. Attempts to explore the piezoelectric resonance phenomenon within a model that does not take into account the piezoelectric coupling are pointless.

In [12, 13] within the framework of the modified proton ordering model with piezoelectric coupling, the static and dynamic dielectric, piezoelectric, and elastic characteristics of the KH_2PO_4 family crystals were calculated. A numeral analysis of the obtained results was performed; optimum sets of the model parameters were found, providing a good quantitative description of experimental data.

The $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ type crystals, according

to [14], are of the KH_2PO_4 type and have a tetragonal structure ($I\bar{4}2d$) at room temperature.

They are a great example of structural glasses. In these solid solutions a dipole glass state (DG) exists at low temperature and at certain compositions. The T-x phase diagram of these compounds was explored in [15-17]. It is known that the FE or AFE phase transitions are present in systems with ammonium content $0.0 < x < 0.2$ and $0.7 < x < 1.0$, respectively. At $0.2 < x < 0.7$ the glass-like behavior is observed at low temperatures. At boundary compositions, the ferroelectric, paraelectric, and dipole glass state coexist in a wide temperature range [16].

Even though the mixed crystals $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ are well studied, their electromechanical properties are practically not explored. In [18, 19] a possible role of the piezoelectric coupling for the $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ systems has been reported. Later, in [20] a necessity for a thorough investigation of the effects caused by the piezoelectric coupling in these systems was underlined. In [21-23] a detailed experimental study of the dielectric, piezoelectric, and elastic properties characteristics of these materials is reported.

In the present paper, using the results of the thermodynamic theory and experimental data, we calculate the dielectric, piezoelectric, and elastic characteristics of the $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ systems at $x > 0.32$.

I. Model Hamiltonian of the $NH_4H_2PO_4$ crystals

We shall consider a system of protons moving on the O-H...O bonds in $NH_4H_2PO_4$ (ADP) crystals. The primitive cell of the Bravais lattice of these crystals consists of two neighboring tetrahedra PO_4 along with four hydrogen bonds attached to one of them (the "A" type tetrahedron). The hydrogen bonds attached to the other tetrahedron ("B" type) belong to four surrounding it structural elements (fig. 1).

Calculations of the physical characteristics of the ADP crystals are performed in the four-particle cluster

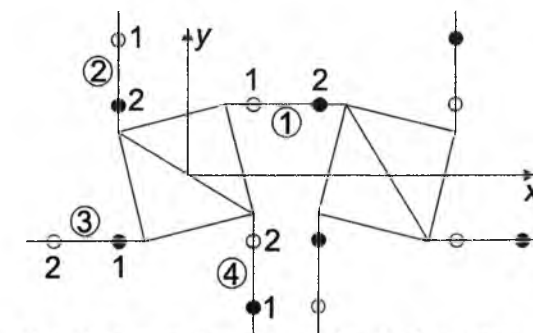


Fig. 1. A primitive cell of the ADP crystals. The numbers ①, ②, ③, ④ indicate the hydrogen bonds: 1, 2 are possible equilibrium positions of the protons.

approximation for the short-range interactions and in the mean field approximation for the long-range interactions, as well as in presence of external electric field E_3 along the crystallographic c axis and mechanical stress $\sigma_6 = \sigma_{xy}$. In absence of tunneling the system Hamiltonian reads

$$H = NH^0 + \frac{1}{2} \sum_{qf} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle \langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} + \sum_q H_{q,a}^{(4)}, \quad (1)$$

where N is the total number of primitive cells; σ_{qf} is the operator of the z-component of the pseudospin, which two eigenvalues $\sigma_{qf} = \pm 1$ correspond to the two equilibrium proton position in the q-th cell on the f-th bond. The "seed" energy corresponds to the sublattice of heavy ions and does not depend explicitly on the deuteron subsystem configuration. It is expressed in terms of the strain ε_6 and electric field E_3 and includes the elastic, piezoelectric, and dielectric contributions

$$H^0 = \frac{\nu}{2} c_{66}^E \varepsilon_6^2 - \nu e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{\nu}{2} \chi_{33}^0 E_3^2, \quad (2)$$

where ν is the primitive cell volume; c_{66}^E , e_{36}^0 , χ_{33}^0 are the "seed" elastic constant, piezoelectric coefficient, and dielectric susceptibility. They determine the temperature behavior of the corresponding observable quantities at temperatures far from the phase transition.

The four-particle proton Hamiltonians $H_{q,s,a}^{(4)}$ read

$$H_{q,a}^{(4)} = H_q^{(4)a} - \frac{1}{\beta} x_q \left(-\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} - \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) - \sum_{f=1}^4 \frac{z_f}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (3)$$

$$H_q^{(4),a} = (-\delta_{s6} \varepsilon_6 - 2\delta_{16} \varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} \right) +$$

$$+ (V_a + \delta_{a6} \varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} \right) + (V_a - \delta_{a6} \varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4} \sigma_{q1}}{2} \right) +$$

$$+U_a \left(\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi_a \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2}, \quad (4)$$

$$x_q = \beta(-\Delta_a e^{ik^z a_q} + 2\nu_a(k^z) \eta^{(1)} e^{ik^z a_q}),$$

$$z_6 = \beta(-\Delta_c + 2\nu_c(0) \eta^{(1)z} - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3),$$

$$\text{where } 4\nu_c(0) = J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0),$$

$$4\nu_a^0(k^z) = J_{11}(k^z) - J_{13}(k^z),$$

$$J_{ff'}(k^z) = \sum_{a_q - a_{q'}} J_{ff'}(qq') e^{-ik^z(a_q - a_{q'})}, \quad \text{and}$$

$$k^z = 1/2(b_1 + b_2 + b_3), \quad b_1, b_2, b_3 \text{ are the vectors of}$$

the reciprocal lattice; $e^{ik^z a_q} = \pm 1$; ψ_6 is the deformation potential; Δ_a and Δ_c are the effective fields exerted by the neighboring hydrogen bonds from outside the cluster. μ_3 is the effective dipole moment.

Δ_s^c is determined from the self-consistency condition: the mean values $\langle \sigma_{qf} \rangle$ calculated within the four-particle and one-particle cluster approximations should coincide.

In Eq. (4)

$$V_a = \frac{1}{2} \varepsilon' - \frac{1}{2} w_1', \quad U_a = \frac{1}{2} \varepsilon' + \frac{1}{2} w_1', \quad \Phi_a = 2\varepsilon' - 8w' + 2w_1', a$$

$$\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s, \quad w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s, \quad w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s, \quad \varepsilon' = \varepsilon_s - \varepsilon_a,$$

$w' = \varepsilon_1 - \varepsilon_a, \quad w_1' = \varepsilon_0 - \varepsilon_a$, where $\varepsilon_s, \varepsilon_a, \varepsilon_1, \varepsilon_0$ are the configurational energies of protons near the PO_4 tetrahedra.

In absence of the external electric field or stress, we have the following equation for

$$\eta_a^{(1)} = -\langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = -\langle \sigma_{q4} \rangle =$$

$$\frac{1}{D_a} (2x + 2b'x), \quad (5)$$

$$c_{66a}^E = c_{66a}^{E0} + \frac{8\psi_6 \beta (-\psi_6 \kappa_a + f_a)}{\nu D_a - 2\kappa_a \varphi_a \eta} - \frac{4\beta \varphi_a \eta f_a^2}{\nu D_a (D_a - 2\kappa_a \varphi_a \eta)} - \frac{2\beta}{\nu D_a} (\delta_{16}^2 4b'x + \delta_{s6}^2 a' + \delta_{a6}^2 2^2 x).$$

Using the known relations between elastic, dielectric, and piezoelectric characteristics, we find isothermal elastic constants at constant polarization $c_{66}^P = c_{66}^E + e_{36}'^2 / \chi_{33}^E$; isothermal piezoelectric

$$\text{coefficient } d_{36} = \frac{e_{36}}{c_{66}}; \quad \text{isothermal dielectric}$$

$$D_a = a' + 2x + d' + 4b'x + 1,$$

$$x = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_a^{(1)}}{1 - \eta_a^{(1)}} + \beta \nu_a(k^z) \eta_a^{(1)}.$$

$$a' = e^{-\beta \varepsilon'}, \quad b' = e^{-\beta w'}, \quad d' = e^{-\beta w_1'}.$$

II. Dielectric, piezoelectric and elastic characteristics of the $NH_4H_2PO_4$ crystals

Within the four-particle cluster approximation, we calculate the thermodynamic potential. From the equations of state we find equations for the strain ε_6 and polarization P_1 . From these equations we find analytical expressions for the

isothermal static dielectric susceptibility of a clamped $NH_4H_2PO_4$ crystal:

$$\chi_{33a}^\varepsilon = \chi_{33a}^0 + \frac{\mu^2}{\nu} \beta \frac{2\kappa_a}{D_a - 2\kappa_a \varphi_a \eta},$$

$$\text{where } \kappa_a = a + bx, \quad \varphi_a \eta = \frac{1}{1 - \eta_a^{(1)2}} + \beta \nu_c(0),$$

isothermal piezoelectric coefficient

$$e_{36a} = e_{36a}^0 + 2 \frac{\mu_3}{\nu} \beta \frac{-2\kappa_a + f_a}{D_a - 2\kappa_a \varphi_a \eta},$$

where

$$f_a = \delta_{s6} a - \delta_{16} 2bx;$$

isothermal elastic constant at constant field

susceptibilities of a mechanically free crystal

$$\chi_{33}^\sigma = \chi_{33}^\varepsilon + e_{36} d_{36} = \chi_{33}^\varepsilon + \frac{d_{36}^2}{c_{66}}.$$

III. Experimental measurements of the thermodynamic characteristics

To find the elastic constants and piezoelectric coefficients one should induce crystal vibrations of as simple form as possible and measure the resonant frequencies (f_r) of a metallized plate of the 45° Z-cut, the antiresonant frequencies (f_a) of a non-metallized plate, as well as the crystal capacity at low frequencies. The coefficient of electromechanical coupling represent part of the electric energy transferred to the crystal at zero frequency, which is transformed to the mechanical energy, and is determined by the frequencies f_r and f_a :

$$k_{36}^2 = \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_r^2}.$$

The resonant frequency f_r is given by the expression [24]:

$$f_r = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{1}{\rho} s_{22}^E},$$

where ρ is the crystal density, and

$$s_{22}^E = \frac{1}{4} (s_{66}^E + s_{11} + s_{22} + 2s_{12}), \quad \text{where}$$

$s_{11} + s_{33} + 2s_{13}$ are the elastic compliances, calculated in [24]. Using expressions (5.2) and (5.3) we find the elastic compliance at constant field s_{66}^E

$$s_{66}^E = \frac{1}{\rho l^2 f_r^2} - (s_{11} + s_{22} + 2s_{12}).$$

Respectively, the elastic constant at constant field is

$$c_{66}^E = \frac{1}{\rho l^2 f_r^2 - (s_{11} + s_{22} + 2s_{12})}.$$

The compliance at constant polarization is $s_{66}^P = s_{66}^E (1 - k_{36}^2)$.

The elastic compliances and densities for $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ are calculated in the mean crystal approximation $s_{ij}(x) = s_{ijKDP}(1-x) + s_{ijADP}x$,

$$\rho(x) = \rho_{KDP}(1-x) + \rho_{ADP}x.$$

The experimental values of $s_{ijKDP}, s_{ijADP}, \rho_{KDP}, \rho_{ADP}$ are taken from [24].

The dielectric susceptibility of a mechanically free crystal is determined from the measured capacity at low

$$\text{frequency } \varepsilon_{33}^\sigma = \frac{0.113h}{S_e} C, \quad \text{where } h \text{ is the distance}$$

between the electrodes; S_e is the electrode area. The dielectric permittivity of mechanically clamped crystal is

$$\text{calculated as } \varepsilon_{33}^\varepsilon = \varepsilon_{33}^\sigma (1 - k_{36}^2).$$

The temperature dependences of the measured

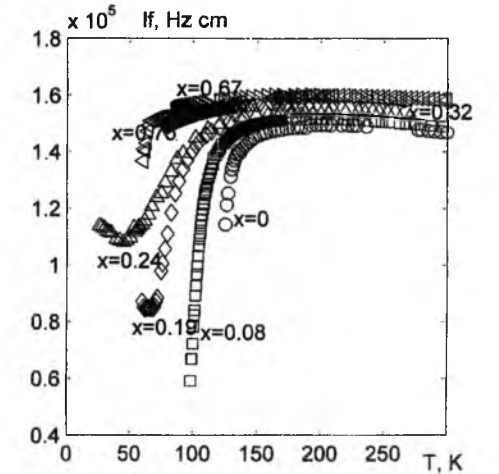


Fig. 2. The temperature dependences of the measured resonance frequencies f_r multiplied by the sample length l for different x .

resonance frequencies f_r multiplied by the sample length l for different x , via which one can determine the elastic constant c_{66}^E and piezoelectric coefficient d_{36} , are presented in fig. 2.

IV. Comparison of the numerical results to experimental data. Discussion

Let us analyze the results of the numerical calculations of the dielectric, piezoelectric, elastic characteristics of the ADP crystals and compare them with the corresponding experimental data. It should be noted that the developed in the previous sections theory, strictly speaking, is valid for the DADP crystals only. In view of the suppression of tunneling by the short-range interactions [67-69], we shall assume that the presented in the previous sections results are valid for ADP as well.

For these calculations we use the values of the model parameters, which were found in [60] by fitting the theory to the experimental temperature dependences of the physical characteristics of ADP. The used optimum set of the model parameters is given in Table 1.

The energy w_1 of two proton configurations with four or zero protons near the given oxygen tetrahedron should be much higher than ε and w . Therefore we take $w_1' = \infty$ ($d' = 0$).

The primitive cell volume, containing two PO_4 groups is taken to be equal $\nu = 0.2110 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ for ADP.

In figure 2 we show the temperature dependences of the calculated isothermal static dielectric permittivities ε_{33}^σ of a free ADP crystal, along with the experimental data [24, 25], as well as the obtained temperature

Table 1

The optimum sets of the model parameters for ADP										
T_N	$\frac{\varepsilon^0}{k_B}$	$\frac{w^0}{k_B}$	$\frac{v_c^0}{k_B}$	$\mu_3 \cdot 10^{-18}$	χ_{33}^{0E}	$\frac{\psi_6}{k_B}$	$\frac{\delta_{s6}}{k_B}$	$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$	$\frac{\delta_{16}}{k_B}$	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$
(K)	(K)	(K)	(K)	(esu·cm)		(K)	(K)	(K)	(K)	(dyn/cm ²)
148	20	490	-10,0	2,10	0,23	-160	1400	100	-300	7.9

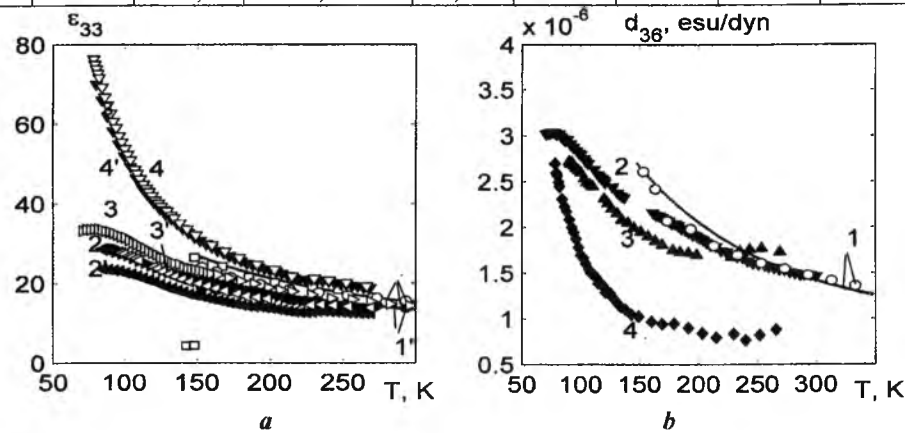


Fig. 3. The temperature dependences of the dielectric permittivity ε_{33}^σ and coefficient of piezoelectric strain d_{36} of the mixed $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ crystals at the following values of x : 1,00 - 1; 0,75 - 2; 0,67 - 3; 0,32 - 4. The data marked as 1-4 and 1'-4' correspond to the permittivities of free and clamped samples, respectively. Solid line: the theory. Symbols: experimental data taken from [24] (○) and [25] (□)

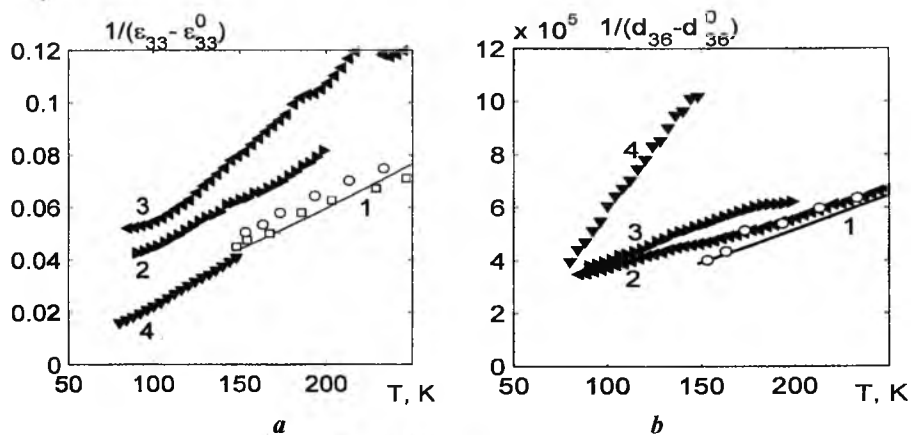


Fig. 4. The temperature dependences of $1/(\varepsilon_{33}^\sigma - \varepsilon_{33}^0)$ and $1/(d_{36} - d_{36}^0)$ of the mixed $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ crystals at the following values of x : 1,00 - 1; 0,75 - 2; 0,67 - 3; 0,32 - 4. Solid line: the theory. Symbols: experimental data taken from [24] (○) and [25] (□)

dependences of the static dielectric permittivities ε_{33}^σ of free mixed $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ crystals at large x , and the temperature dependences of the piezoelectric coefficient d_{36} also at large x .

The permittivity ε_{33}^σ of ADP is by ~18% larger than ε_{33}^E , and this difference is practically temperature independent.

The temperature dependences of the quantities

$1/(\varepsilon_{33}^\sigma - \varepsilon_{33}^0)$ and $1/(d_{36} - d_{36}^0)$ of mixed $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ crystals at large x are shown in fig. 4.

The temperature curves of $(\varepsilon_{33}^\sigma)^{-1}$ and $1/(d_{36} - d_{36}^0)$ of the $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ crystals obey the Curie-Weiss laws $\varepsilon_{33}(T) = \varepsilon_{33}^0 + C_{CW}/(T - \theta_c)$ and $d_{36}(T) = d_{36}^0 + D/(T - \theta_d)$. Here C_{CW}, D are the

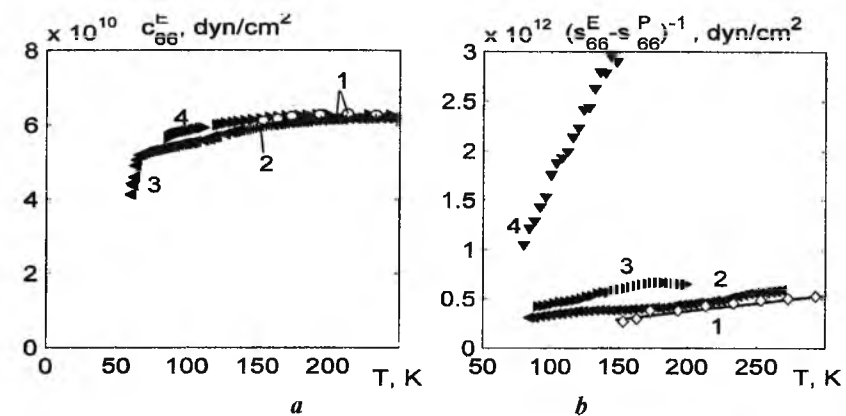


Fig. 5. The temperature dependences of the elastic constant c_{66}^E (a) and $1/(s_{66}^E - s_{66}^P)$ (b) of the mixed $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ crystals at the following values of x : 1,00 - 1; 0,75 - 2; 0,67 - 3; 0,32 - 4. Solid line: the theory. Symbols: experimental data taken from [24] (○)

corresponding Curie-Weiss constants, and θ_c, θ_d are the Curie-Weiss temperatures.

The temperature dependences of c_{66}^E of ADP are shown in fig. 5, (a). The temperature dependence of the difference

$\varepsilon_{33}^\sigma - \varepsilon_{33}^E = 4\pi e_{36}^2 d_{36} = 4\pi e_{36}^2 / c_{66}^E = 4\pi d_{36}^2 / c_{66}^E$ in ADP is plotted in fig. 5, (b).

The elastic constant c_{66}^E of ADP, in contrast to KDP, is finite at $T = T_N$ and hardly temperature dependent.

Conclusions

Within the thermodynamic theory and using the obtained experimental data we calculate the coefficient of piezoelectric coupling, longitudinal dielectric permittivities of free and clamped crystals, piezoelectric

coefficients d_{36} , elastic constant at constant field c_{66}^E of $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ mixed crystals. A typical for piezoelectrics behavior of the mentioned characteristics is revealed.

The same characteristics are also calculated for pure $NH_4H_2PO_4$ within the framework of a microscopic model that takes into account the piezoelectric coupling.

The piezoelectric properties of these disordered compounds are shown for the first time.

Korotkov L.N. - доктор фізико-математичних наук, професор;
Likhovaja D.V. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Levitskii R.R. - доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник;
Zachek I.R. - доктор фізико-математичних наук, доцент;
Vdovych A.S. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник.

- [1] E.Matsushita, T. J. Matsubara, Phys.Soc.Jap. 54, 1161 (1985).
- [2] R.Pirc, B. Tadic, R.Blinc, Phys.Rev.B. 36, 8607 (1987).
- [3] V. Banerjee, S.Dattagupta, 68, 054202 (2003).
- [4] S.I. Sorokov, R.R.Levitskii, A.S.Vdovych, Condens. Matter Phys. 8, 603 (2005).
- [5] С.І. Сороков, А.С. Вдович, Р.Р. Левицький, Журн. фіз. досл. 13, 1701 (2009).
- [6] R.R.Levitskii, S.I. Sorokov, J.Stankowski, Z.Trybula, A.S.Vdovych, Condens. Matter. Phys. 11, 523 (2008).
- [7] S.I. Sorokov, R.R.Levitskii, A.S.Vdovych, Condens. Matter Phys. 13, 13706 (2010).
- [8] S.I. Sorokov, R.R.Levitskii, A.S.Vdovych, L.N. Korotkov, Ferroelectrics. 397, 43 (2010).
- [9] С.І.Сороков, Изв.РАН, сер.физ. 74, 1268 (2010).
- [10] Р.Р. Левицький, Н.А. Кориневский, И.В.Стасюк, Укр.физ.журн. 19,1289 (1974).
- [11] R.R.Levitskii, I.R. Zachek, A.S.Vdovych, S.I. Sorokov, Condens. Matter Phys. 12, 75 (2009).
- [12] I.V. Stasyuk, R.R.Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina, Phys. Rev. B.62, 6198 (2000).
- [13] R.R.Levitskii, I.R. Zachek, A.S.Vdovych, A.P. Moina, J. Phys. Study. 14, 1701 (2010).
- [14] L.E. Lines and A.M. Glass, Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials (Oxford: Clarendon 1977).
- [15] Y.Ono, T.Hikita, T.Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn.56, 577 (1987).
- [16] S.A.Gridnev, L.N.Korotkov, L.A. Shuvalov, S.P.Rogova, R.M. Fedosyuk, Ferroelectrics Lett. 13, 67 (1991).

- [17] Л.Н.Коротков, Л.А.Шувалов, Кристаллография.49,920 (2004).
 [18] Tu C.S., Schmidt V.H., Saleh A.A. Phys. Rev. B. 48, 12483 (1993).
 [19] P.He, K.Deguchi, E.Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. 60,2143 (1991).
 [20] R.R.Levitskii, I.R. Zachek, L.N.Korotkov, A.S. Vdovych, S.I. Sorokov, Izvestiya RAN. Seriya Fizicheskaya. 75, 1473 (2011).
 [21] У. Мэзон. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке (ИЛ, Москва, 1952).
 [22] B.Matthias, W.Merz, P.Scherrer, Helv. Phys. Acta. 20, 273 (1947).

УДК 678.01:678

ISSN 1729-4428

В.О. Віленський, Ю.В. Бардадим, Ю.П. Гомза, Ю.Ю. Керча

Поліморфізм монооксиду свинцю, ініційований отвердженням поліепоксиду, у сталих магнітному або електричному полях

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ 02160. Україна

Вперше досліджено вплив фізико-хімічних факторів формування тривимірної хімічної сітки терморектопласту при одночасній дії сталих фізичних полів, а саме постійного магнітного або постійного електричного поля на здатну до поліморфізму кристалічну структуру β-форми PbO.

Було проведено рентгеноструктурний аналіз композитів на основі епоксидного полімеру, монооксиду свинцю та поліаніліну, що отверднені в умовах дії постійних фізичних полів певних напруженостей. У складі композитів поряд з орторомбічною кристалічною фазою PbO утворюється нова кристалічна фаза.

Сталі фізичні поля та поліанілін підсилюють процеси конденсації та кристалізації новоутвореної фази, важливим є результат, який встановлює, що кристалізація ф- фази відбувається під впливом як сумісної дії полів та поліаніліну на PbO, так і кожним з цих факторів незалежно.

Ключові слова: монооксид свинцю, поліепоксид, орторомбічна кристалічна ґратка, поліморфний перехід.

Стаття поступила до редакції 25.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

У XIX ст. було встановлено для α-PbO параметри тетрагональної ґратки, кількість молекул, що її утворюють, просторову групу симетрії [1]. Ці результати спонукали продовжувати вивчати поліморфізм не лише для PbO, але і для оксидів важких металів SnO, PtO [2, 3].

Бистрьом вперше дослідив модифікацію β-PbO, що утворюється внаслідок поліморфного переходу при температурі 489 °С. Використання дифракції нейтронного випромінювання ($\lambda = 1,36 \text{ \AA}$) дозволило Кей та Лісієвичу підтвердити коректність отриманих результатів а також показати, що положення оксигену визначає орторомбічну ґратку, як центросиметричну [4].

Існування різних кристалічних модифікацій PbO визначають широке технічне застосування оксиду свинцю як світлочутливих сенсорів, свинцево-кислих промислових акумуляторів та ін. Наша увага до PbO обумовлена не лише поліморфізмом цієї сполуки, але й тим, що раніше не було досліджень з впливу на структуру та властивості β-PbO фізико-хімічних факторів формування тривимірної хімічної сітки терморектопласту при дії сталих фізичних полів.

I. Експериментальна частина

Зразки композитів формували на основі

епоксидної смоли ЕД-20 (РФ) та отверджувача – триетилтетраміну фірми “Fluka” (США). Для наповнення ЕП використовували порошок PbO фірми “Merck Chemicals” (США), поліанілін (ПАН). Середній розмір частинок PbO 100 - 200 нм та 400 - 600 нм.; ПАН становить 0,4 - 0,9 мкм. Так як у даному випадку розподіл дисперсних частинок PbO лежить в межах $n_i > 100 < n_k$, то композити на його основі коректніше було б називати мезокомпозитами (МК) [5].

Епоксидну смолу змішували з наповнювачами, як описано в роботі [6]. Зразки отверджували за нормальних умов (н. у.) та під дією ПМП з $H = 2 \cdot 10^5 \text{ А/м}$ або ПЕП з $E = 1,5 \cdot 10^4 \text{ В/м}$.

Криві ширококутового розсіювання рентгенівських променів отримували в діапазоні кутів $2\theta = 2 - 60^\circ$ у режимі покрового $0,2^\circ$ сканування сцинтиляційного детектора з використанням дифрактометра ДРОН 2.0 і відфільтрованого Ni випромінювання мідного аноду. Колімацію вихідного проміння формували щілини $0,25 \times 0,25 \times 0,5 \text{ мм}$, приймальна щілина дорівнювала 1 мм. Отримані масиви даних розсіювання після видалення фона, камерою нормували за товщиною зразка та коефіцієнтом послаблення рентгенівських променів [5]. Розрахунки проводили використовуючи програмне забезпечення XPowder.

Л.М. Коротков¹, Д.В. Ліхова¹, Р.Р. Левицкий², І.Р. Зачек³, А.С. Вдович²
Діелектричні, електромеханічні і пружні властивості матеріалів
 $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

¹Воронежський державний технічний університет, Московський пр. 14, 394026, Воронеж, Росія

²Інститут фізики конденсованих систем, вул. Свенціцького, 1, 79011, Львів, Україна

³Національний університет "Львівська політехніка", вул. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

Обговорюються наявні експериментальні дані для діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик сегнетоелектрика $NH_4H_2PO_4$ на основі запропонованої мікроскопічної теорії цього кристалів. В рамках термодинамічної теорії з використанням отриманих експериментальних результатів розраховано діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики матеріалів $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при $x > 0.32$.

Ключові слова: сегнетоелектрики, кластерне наближення, діелектрична проникність, п'єзомодуль, пружна стала.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Для дослідження впливу умов отверднення мезокомпозиту EP + 3% PbO н.у. на вихідну кристалічну структуру були обрані параметри орторомбічної ґратки β -PbO [4]:

$$a = 5,489 \text{ \AA}; b = 4,775 \text{ \AA}; c = 5,891 \text{ \AA};$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ; V_{\text{cell}} = 154,4 \text{ \AA}^3; Z = 4$$

На рис. 1 а наведено рентгенівські дифрактограми порошку β -PbO (крива 1) та мезокомпозиту EP + 3% PbO н.у. (крива 2). Крива 1 характеризує β -PbO як кристалічну сполуку, що має 17 основних рефлексів в області $2\theta = 28 - 58^\circ$. Процес формування тривимірної сітки не вплинув на кутове положення основних рефлексів, але послаблення інтенсивності або/і згасання певних рефлексів в області $2\theta = 50 - 60^\circ$ однозначно встановлює, що з системою кристалічних площин ромбічної ґратки відбулись певні зміни (крива 2 на рис. 1).

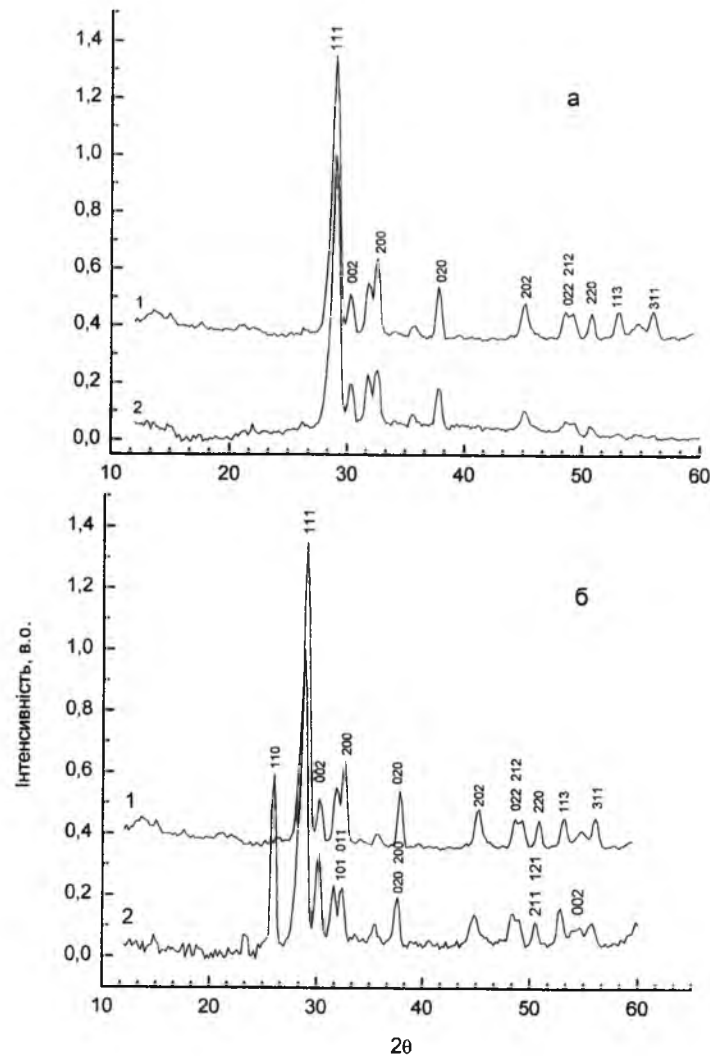


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків: а. 1) PbO; 2) EP – 3% PbO н.у.; б. 1) PbO; 2) EP – 3% PbO пмп.

Дифрактограми β -PbO та EP + 3% PbO пмп дозволяють якісно порівняти зміни, що відбулися в кристалічній структурі оксиду свинцю в процесі отверднення МК під дією ПМП (рис. 1 б). Поява нових рефлексів в областях $2\theta \sim 26^\circ, 50,6^\circ, 54,6^\circ$, свідчить про перерозподіл інтенсивностей та частковий кутовий зсув максимумів певних рефлексів.

Порівняння експериментальних $d(o)$ та розрахункових $d(c)$ міжплощинних значень, кількості рефлексів (16/20), що відтворюють кристалічну ґратку, величин фактора відповідності $Q(o, c) = 0,001826 / 0,001476$ та вагового стандарту відхилення $0,001826 / 0,001144$ для зразків PbO та EP + 3% PbO пмп відповідно, свідчать про сталість параметрів кристалічної ґратки β -PbO. Проте відсутність серед проіндексованих $d(o)$ та $d(c)$, що мають кутове положення $2\theta \sim 26^\circ, 50,6^\circ, 54,6^\circ$, чітко вказує на їх приналежність до іншої кристалічної фази.

Порівняння змін інтенсивностей рефлексів $2\theta =$

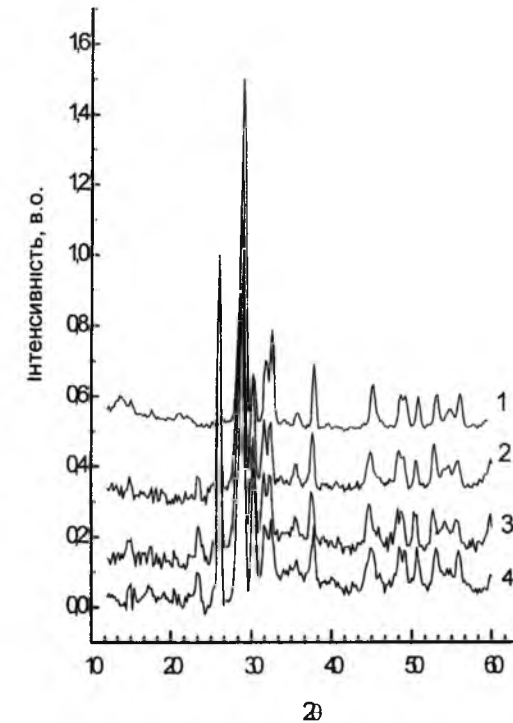


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків: 1) PbO; 2) EP – 3% PbO пеп; 3) EP – 3% (PbO + PAN) н.у.; 4) EP – 3% (PbO + PAN) пеп.

$26,11^\circ$ та $2\theta = 29^\circ$ свідчить що $I_{26,11}/I_{29}$ становить для EP + 3% PbO пмп – 59/100; EP + 3% PbO пеп – 8/100; EP + 3% (PbO – PAN) н.у. – 84/95; EP + 3% (PbO – PAN) пмп – 46/95; EP + 3% (PbO – PAN) пеп – 98/93. Для зразку EP + 3% PbO н.у. $I_{26,11}/I_{29}$ становить 6/100 і тому утворення нової кристалічної фази монооксиду свинцю ініціюється фізико-хімічними процесами формування тривимірної хімічної сітки (рис. 2).

У роботах [3, 6, 7] показана можливість співіснування α - та β - форм PbO внаслідок температурного (700°C), хімічного або електрохімічного впливу на одиничні кристали β -PbO, але кристалічні параметри поліморфних форм завжди відповідають раніше встановленим. У даному разі з метою ідентифікації α -PbO було проведено індексування тетрагональної сингонії PbO [8]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ з параметрами ґратки [4]:}$$

$$V = a^2 c$$

$$a = b = 3,96 \pm 0,01 \text{ \AA}; c = 5,01 \pm 0,01 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Результати обчислень засвідчили, що у переліку очікуваних міжплощинних значень відсутні такі, що узгоджуються з рефлексами $2\theta \sim 13,60; 22; 26; 37,8^\circ$ (рис. 2). У результаті дії фізичних полів та поліаніліну утворюється нова кристалічна фаза PbO. Оскільки нова структура є результатом впливу ПМП або ПЕП, до того ж ініційована присутністю поліаніліну в складі МК, то механізм поліморфного переходу β -PbO у ϕ -форму (field) пов'язаний з взаємодією орієнтаційних/поляризаційних процесів фізичних полів з дипольною складовою

впорядкованих атомів Pb та O [9]. При цьому утворюється структура, де кожний атом свинцю є зв'язаним з чотирма атомами оксигена формуючи правильну чотирикутну піраміду з Pb у вершині [3, 4, 7 - 9]. Вплив ПМП та ПЕП на подібні структури відбувається в умовах протікання реакції поліпрієднання, що супроводжується формуванням віртуальних диполів та квадруполів в процесі переносу протону водню [10]. Зміщення диполів PbO під впливом ПМП або ПЕП збільшує розміри площини ab на 0,6%; вплив дії PAN та PAN + ПМП – 1,2%. У той же час не зафіксовано анізотрії ґратки PbO вздовж осі c .

В умовах деформації β - структури хімічною сіткою, що формується, і одночасно дією ПМП або ПЕП частина кристалічних площин конденсується у ϕ - фазу PbO, яка є відмінною від встановлених раніше поліморфних станів цієї сполуки [3].

За допомогою проведених розрахунків із залученням програми XPowder були встановлені параметри кристалічної ґратки ϕ -PbO. Результати підтверджують наявність тетрагональної кристалічної будови:

$$a = b = 4,8090 \pm 0,0002 \text{ \AA}; c = 3,7470 \pm 0,0002 \text{ \AA};$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ; V_{\text{cell}} = 77,4 \text{ \AA}^3; Z = 2$$

група симетрії становить $P4/nmm$.

Кристалічна структура PbO у даних МК є сумішню β - та ϕ - фаз, при чому остання є результатом впливу вище встановлених факторів на орторомбічну структуру. Тому було поставлено задачу визначити генезу виникнення ϕ - фази. З цією метою були виконані обчислення дифрактограм всіх МК. Спочатку визначалися розрахункові параметри орторомбічної структури PbO, після чого було встановлено параметри тетрагональної ϕ - структури монооксиду свинцю. Дослідження показали, що орторомбічна сингонія встановлюється у всіх зразках і кількість залучених рефлексів змінюється з 15 до 20, а фактор відповідності (According factor $Q(o, c) = Q(o) - Q(c)$) знаходився в межах $0,00183 - 0,00233$. Обрахунки тетрагональної кристалічної системи визначені в МК із залученням 9 рефлексів, і тільки в зразку EP + 3% PbO н.у. дана структура була встановлена на основі 5 рефлексів. Фактор відповідності $Q(o, c)$ змінювався в межах від $0,00234$ до $0,00192$, що свідчить про хороше співпадіння експериментальних та розрахункових даних встановленої і ідентифікованої ϕ - фази (табл. 1, 2).

Отже саме фізико-хімічні процеси, що супроводжують формування хімічної сітки є генезою поліморфного переходу частки β - в ϕ - модифікацію монооксиду свинцю. Сталі фізичні поля та поліанілін підсилюють процеси конденсації та кристалізації новоутвореної фази. Кристалізація ϕ - фази відбувається під впливом як сумісної дії полів та поліаніліну на PbO, так і кожного із цих факторів окремо.

Наведені висновки повністю узгоджуються з результатами обчислення розмірів (L , \AA) кристалітів PbO в зразках МК, сформованих у сталих фізичних полях із залученням найбільш виражених рефлексів

Таблиця 1

Вплив складу зразків та умов отверднення мезокомполімерів на зміну коефіцієнту послаблення рентгенівських променів (μ_{att})

Склад зразків	$I_{2\theta=29^\circ}$	$I_{2\theta=26.11^\circ}$	μ_{att} рентгенівських променів з $E = 10$ кЕв
PbO порошок	100	0	2,50
ЕП+3%PbO н.у.	100	6	3,95
ЕП+3%PbO ПМП	100	59	2,15
ЕП+3%PbO пеп	100	48	2,93
ЕП+3%(PbO-ПАН) н.у.	95	84	1,60
ЕП+3%(PbO-ПАН) ПМП	95	46	2,48
ЕП+3%(PbO-ПАН) пеп	93	98	1,58
ЕП н.у.	-	-	1,72
ЕП пеп	-	-	1,83
ЕП ПМП	-	-	2,20

Таблиця 2

Характеристики обрахунку тетрагональної ґратки ϕ -фази зразка для зразка ЕП-3% PbOпмп

d(e)	d(c)	h	k	l	Int(100)	Q (e)-Q (c)
1,6808	1,6735	0	0	2	10,0	0,00310
4,8742	4,8090	0	1	0	4,1	0,00115
2,7632	2,7471	0	1	1	22,4	0,00154
1,5802	1,5805	0	1	2	6,0	0,00017
2,3921	2,4045	0	2	0	19,5	0,00179
3,4270	3,4005	1	1	0	59,3	0,00133
2,3921	2,3854	1	1	1	19,5	0,00099
1,8106	1,8093	1	2	1	11,5	0,00043
1,7039	1,7002	2	2	0	8,6	0,00150

Таблиця 3

Залежність ΔE_a , E'' та T_c композитів від їх складу та умов тверднення за даними динамічних механічних досліджень

Зразки	Умови тверднення полімерних матеріалів								
	н.у.			ПМП			ПЕП		
	ΔE_a	E''	T_c	ΔE_a	E''	T_c	ΔE_a	E''	T_c
ЕП	98,3	222,6	348	109,8	215,8	349	175,2	214,0	348
ЕП-3%PbO	60,0	161,7	360	55,6	202,1	356	50,1	189,3	357
ЕП-3%(PbO+ПАН)	38,2	216,4	348	33,6	179,8	350	39,4	167,2	349

d_{111} , d_{002} , d_{020} та d_{110} , d_{020} для β - і ϕ - форми відповідно. У вихідному порошку монооксиду свинцю присутні кристаліти β - форми розміри яких становлять 12,4 – 16,9 Å. Формування МК в складі ЕП + 3 % PbO (рефлекси d_{111} , d_{020}) впливає на розміри кристалітів. Обчислення дифрактограми ЕП + 3 % PbO н.у. на присутність тетрагональної структури у складі МК встановлює перелік кристалічних площин, що ідентифікують ϕ - форму. Але інтенсивність відповідних рефлексів ($Int \sim 6\%$) не дозволяє коректно визначити розмір кристалітів з рефлексу d_{110} , тому встановлений розмір кристаліту з залученням d_{002} був ідентифікований, що відноситься до β -форми. Зразки сформовані під впливом ПМП або ПЕП та в присутності ПАН мають два розміри кристалітів відповідно β - та ϕ - форми PbO, які проявляють певну залежність від умов отверднення та присутності поліаніліну у складі МК.

Дані дослідження теплофізичних та термомеханічних властивостей ЕП та МК наведено в

табл. 3. Введення дисперсного наповнювача ПАН сприяє зменшенню ΔE_a , тобто відбувається часткова руйнація сітки та пластифікуючий вплив поліаніліну по відношенню до ЕП та полімерної матриці МК. Ця тенденція зміни значень ΔE_a залежно від зовнішніх факторів є стійкою для ПМП/ПЕП. Компатобілізуюча роль ПАН підтверджується змінами величини E'' .

Відмінність механізмів взаємодії ПМП/ПЕП з полярним діаманетиком ЕП практично не спостерігається. Більша виразність впливу природи полів проявляється для композиції з діаманетиками (напр. ЕП – 3 % PbO).

Висновки

Отже було встановлено, що ϕ -фаза є частиною поліморфного переходу β -фази PbO мезокомполімерів складу ЕП – 3 % PbO та ЕП – 3 % (PbO + ПАН), сформованих у ПМП/ ПЕП. Параметри

тетрагональної ґратки становлять: $a = b = 4,8090 \pm 0,0002$ Å; $c = 3,7470 \pm 0,0002$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V_{cell} = 77,4$ Å³; $Z = 2$.

Віленський В.О. - доктор хімічних наук, старший науковий співробітник;

Бардадим Ю.В. - аспірант, молодший науковий співробітник;
Гомза Ю.П. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Керча Ю.Ю. - член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор.

- [1] R. G. Dickinson, J. B. Friauf, Jour. Amer. Chem. Soc. 46(11), 2457 (1924).
- [2] T. B. Light, J. M. Eldridge, J. W. Matthews, Jour. Applied Physics. 46(4), 1489 (1975).
- [3] W. Huiqi, Modern Applied Science. 4(4), 243 (2010).
- [4] M. I. Kay, Acta Cryst. 14, 80 (1961).
- [5] Yu. V. Bardadym, V.O. Vilenskyi, Yu.P. Homza, Yu. Yu. Kercha, Dopovidi NAN Ukrainy 1, 63 (2014).
- [6] V. O. Vilenskyi, V. L. Demchenko, Polimer. Zhurn.30(2), 133 (2008).
- [7] L. Y. Myrkyn, Spravochnyk po renthenostruktornomu analyzu polykrystallov (Hos. yzd-vo fiz.-mat. nauk, Moskva,1961).
- [8] J. Runt, J. Fitzgerald, Dielectric spectroscopy of polymeric materials. Fundamentals and applications (Amer. Chem. Society, Washington, 1997).
- [9] R. G. Dickinson, J. B. Friauf, The crystal structure of tetragonal lead monoxide. Jour. Amer. Chem. Soc. 46 (11), 2457 (1924).
- [10] G. Trinquier, R. Hoffman, J. Phys. Chem. 88, 6696 (1984).

V.O. Vilensky, Y.V. Bardadym, Y.P. Gomza, Y.Y. Kercha

Polymorphic Transition of PbO, Initiated by Curing Conditions of Mesocomposites Under Action of Constant Physical Fields

Institute of macromolecular chemistry of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Influence of physical-chemical factors at forming three-dimension network of thermosetting plastic in simulations action of constant physical field upon capable to polymorphic transition crystalline β -form of PbO first studied. X-ray structural analysis of composites on the base of polyepoxy- lead monoxide and polyaniline showed formation of new crystal ϕ -phase. Constant physical field and polyaniline are intensify processes of condensation and crystallizing of start-up phase; very important is next result, what established that crystallizing ϕ - crystal form be going under simultaneous action physical field and polyaniline at ϕ - crystal form, thus everyone factor independently.

Keywords: oxide lead, polyepoxy, orthorhombic lattice, polymorphic transition.

УДК 544.72.02

ISSN 1729-4428

Л.С. Семко, Л.П. Сторожук, С.В. Хуторний, П.П. Горбик

Перетворення бутилортотитанату на поверхні магнетиту в присутності плуроніка

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03154, Україна,
e-mail: storozhukl@mail.ru

Із застосуванням темплатного синтезу розроблено методику одержання магнітокерованих нанокompatитів Fe_3O_4/TiO_2 з підвищеною питомою поверхнею до $320 \text{ м}^2/\text{г}$. Як темплат використано кополімер блок-поліетиленгліколь-блок-поліпропіленгліколь-блок-поліетиленгліколь (плуронік-123). Вивчено процеси перетворення *n*-бутилортотитанату (БОТ) на поверхні магнетиту в TiO_2 в присутності ПЛ при нагріванні, а також досліджено структуру, магнітних та адсорбційних властивостей нанокompatитів Fe_3O_4/TiO_2 . Показано що максимальна температура термообробки нанокompatитів складає $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Встановлено, що питома намагніченість насичення (σ_s) нанокompatитів Fe_3O_4/TiO_2 при варіюванні вмісту ПЛ знаходиться в межах від 3,75 до 3,96 мкТл $\text{м}^3/\text{кг}$, при цьому $H_c = 1,47\text{-}1,61 \text{ кА/м}$. Отримано магнітокеровані адсорбційні комплекси типу $Fe_3O_4/TiO_2/\text{ДНК}$.

Ключові слова: магнітокеровані нанокompatити, темплат, плуронік, ДНК, адсорбційний комплекс.

Стаття постуила до редакції 08.07.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Однією з актуальних задач із конструювання магнітокерованих наноструктурних матеріалів є створення адсорбентів. Такі адсорбенти можуть бути використані не тільки для адсорбції іонів металів та інших неорганічних речовин, але й для одержання імуносорбентів та імуномагнітних комплексів, які можуть застосовуватися для очистки крові від вірусів, онкології, імуноаналізі, сепарації клітин [1-5]. Слід зазначити, що ультрадисперсні частинки дуже повільно осаджуються у розчинах, тому є певні проблеми за умови їх промивки і очистки. На відміну від останніх магнітокеровані наноструктурні матеріали мають наступні переваги в порівнянні з традиційними адсорбентами: швидке осадження частинок нанокompatитів у магнітному полі в процесі їх очистки від домішок або з імобілізованим на поверхні адсорбатом, а також направлений транспорт лікарського препарату в задане місце живого організму.

Раніше нами були розроблені методику синтезу магніточутливих нанокompatитів магнетит/діоксид кремнію (Fe_3O_4/SiO_2), магнетит/діоксид титану (Fe_3O_4/TiO_2) та ієрархічно побудованих багаточарових нанокompatитів $Fe_3O_4/SiO_2/\text{поєднуючий шар/поліакриламід}$ для адсорбції переважно нуклеїнових кислот [6]. Проте такі наноструктурні матеріали мали, на наш погляд, низькі значення питомої поверхні ($60\text{-}120 \text{ м}^2/\text{г}$), що

нас не задовольняло. Окрім того синтез був досить складним. Тому актуальним було завдання розробити методику одержання магніточутливих нанокompatитів з підвищеною питомою поверхнею, що в свою чергу сприяло б збільшенню адсорбційної ємності адсорбентів при збереженні магнітних характеристик та однаковому вмісті TiO_2 .

На сьогоднішній день досягнуто значних успіхів в створенні немагнітних мезопористих мезофазних матеріалів (МММ), питома поверхня яких може досягати $1200 \text{ м}^2/\text{г}$ [6-11]. Але існує дуже мало робіт присвячених збільшенню зовнішньої поверхні магніточутливих адсорбентів [6]. В [6] нами запропоновано для збільшення питомої поверхні магнітокерованих нанокompatитів використання формуютьвачів структури поверхні, більшість яких застосовується при темплатному синтезі (поліпропіленгліколь, поліетиленгліколь, полівініловий спирт, їх кополімери, декстран, галогеніди алкілпіридинію, тощо). Відомо, що питома намагніченість композитів Fe_3O_4/TiO_2 зменшується зі зростанням товщини та маси їх немагнітного шару [12-15]. Тим не менше, процеси модифікування поверхні магнетиту TiO_2 в присутності формуютьвачів структури поверхні недостатньо вивчені. Нема чіткої ясності відносно ефективності використання різних темплат для збільшення питомої поверхні адсорбентів. Окрім того, некоректне проведення синтезу може привести до окиснення магнетиту та втрати його магнітних

властивостей. Як показали наші попередні дослідження перспективним формуютьвачем структури поверхні для розробки магнітокерованих наноструктурних нанокompatитів є кополімер блок-поліетиленгліколь-блок-поліпропіленгліколь-блок-поліетиленгліколь Pluronic-123 (ПЛ).

Мета даної роботи: вивчення процесів перетворення *n*-бутилортотитанату (БОТ) на поверхні магнетиту в TiO_2 в присутності ПЛ при нагріванні, а також дослідження структури, магнітних та адсорбційних властивостей нанокompatитів Fe_3O_4/TiO_2 .

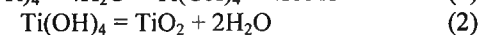
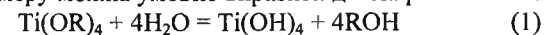
І. Методики та методи дослідження

Об'єктами дослідження даної роботи є нанокompatити на основі магнетиту типу Fe_3O_4/TiO_2 , поверхневий шар (TiO_2) яких було отримано з використанням ПЛ в умовах золь-гель синтезу. Магнетит та нанокристалічна структура його частинок детально описана нами в [14, 16]. Магнетит отримували реакцією співосадження суміші двох- та трьохвалентного заліза в надлишку водного розчину аміаку. Очистку Fe_3O_4 від залишків непрореагованих солей проводили шляхом промивки дистильованою водою в постійному магнітному полі. Технологічні рішення золь-гель синтезу представлені в [17].

Для отримання нанокompatитів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом титану, як модифікуючий агент використовували БОТ.

Запропонована нами методика магнітного шаруватого матеріалу основана на реакції перетворення БОТ на поверхні магнетиту в TiO_2 в присутності формуютьвача поверхні (ПЛ). Це перетворення включає такі процеси: гідроліз БОТ; змішування продуктів попереднього гідролізу з розчином ПЛ; наступна конденсація продуктів гідролізу з утворенням полімерів; видалення ПЛ і руйнування полімеру при підвищеній температурі з утворенням аморфного TiO_2 , наступна його кристалізація в анатаз.

У відповідності із розробленою нами методикою для розрахунку кількості продуктів синтезу весь процес гідролізу, поліконденсації та руйнування полімеру можна умовно виразити двома рівняннями:



Однак ці рівняння не відображають утворення проміжних продуктів синтезу. Більш детально питання процесів перетворення ортотитанатів в TiO_2 без використання темплат обговорювались нами в [13, 18].

На першій стадії синтезу готували порошок зволоженого магнетиту і розчин БОТ в безводному бутіловому спирті. Окремо готували розчин ПЛ в бутіловому спирті, додавали його до розчину ортотитанату та проводили їх змішування. Кількість ПЛ варіювали в залежності від складу композиту. Далі порошок магнетиту засипали в скляну ємність, проводили перемішування зволоженого магнетиту з модифікуючою композицією на основі ортотитанату

та ПЛ в ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2 протягом 10-20 хв. В процесі змішування відбувається перехід золь фракції продуктів гідролізу БОТ в гель. Одержаний гель сушили від залишків бутілового спирту при температурі 105°C протягом 6 год. На наступній стадії проводили термообробку при температурі 450-500 $^\circ\text{C}$. Далі проводили промивку одержаного порошка ізопропіловим спиртом при температурі 85°C для видалення залишків продуктів розкладу ПЛ. Відомий метод центрифугування не дає високий ступінь очистки, тому для осадження композиту використовували магнітне поле. Осадження проводили в неоднорідному полі постійного магніту у спеціальних комірках при напруженості 80-200 кА/м.

Вміст TiO_2 змінювали від 0,1 до 0,5 г на 1 г магнетиту (від $1,67 \cdot 10^{-5}$ до $8,3 \cdot 10^{-5}$ моль на 1 м^2). При розробці рецептури для одержання 1 моля TiO_2 брали 4,3 моля БОТ та надлишок води. Співвідношення TiO_2 : ПЛ варіювали від 0,1 : 0,00014 до 0,5 : 0,0007 у розрахунку на 1 г Fe_3O_4 .

Для вивчення процесів перетворення БОТ на поверхні магнетиту в TiO_2 було виготовлено модельні зразки варіантів 1-5. Варіант 1 відповідав порошку ПЛ. Нанокompatити варіанту 2 одержували у відповідності із запропонованою методикою модифікування магнетиту TiO_2 з використанням модифікуючого агента БОТ, аналогічно як в [18], без застосування темплат. Вміст TiO_2 в розрахунку на 1 г магнетиту цього варіанту складав 0,3 та 0,5 г. Нанокompatити варіантів 3 - 5 одержували такого ж самого складу, але з використанням в процесі синтезу як темплат ПЛ. Модельний зразок варіанту 3, 4 та 5 виготовляли у відповідності із запропонованою методикою модифікування, описаною вище, але за різних умов термообробки. Термообробку зразків 3, 4 та 5 проводили протягом 2 год. за температури 400, 450 та $500 \text{ }^\circ\text{C}$ відповідно. Одержані зразки нанокompatитів варіанту 4 використовували для дослідження їх адсорбційних властивостей. Як адсорбат застосовували дизооксирибонуклеїнову кислоту (ДНК).

В результаті адсорбції ДНК на поверхні нанокompatитів за методикою, аналогічною описаній в [6], одержано магнітокерований комплекс $Fe_3O_4/TiO_2/\text{ДНК}$.

Питому поверхню вихідного Fe_3O_4 та зразків Fe_3O_4/TiO_2 визначали за адсорбцією азоту (метод БЕТ) на приладі "Kelvin-1042" (Costech International Instruments). Для оцінки середнього розміру частинок магнетиту та його кластерів, а також для дослідження структури отриманих наноматеріалів використовували оптичну та електронну мікроскопію. Середній розмір кристалітів магнетиту визначали методом рентгеноструктурного аналізу. Рентгенограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінненні кобальтового аноду ($\lambda = 0,179021 \text{ нм}$) із графітовим монохроматором у відбитому пучку і геометрією зйомки за Бреггом-Брентано [19]. Для ідентифікації шару TiO_2 в нанокompatиті використовували ІЧ-Фур'є

спектроскопію. Дослідження нанокompatитів проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі NEXUS фірми Thermo Nicolet (США) в діапазоні частот (ν) 400-4000 cm^{-1} .

Процеси перетворення БОТ на поверхні магнетиту вивчали методом термографії (диференційного термічного аналізу (ДТА) та диференційної термогравіметрії (ДТГ)). Криві ДТА, втрати маси ТГ та швидкості втрати маси ДТГ реєстрували на дериватографі Q-1500D фірми MOM (Будапешт) в інтервалі температур 20 - 1000 °С за швидкості нагрівання 10 град/хв. Як еталон використовували Al_2O_3 . Проба досліджуваних зразків складала 150 мг. Для характеристики процесів, що відбуваються при термографічних дослідженнях, вводили наступні позначення: m_1 та m_2 – значення початкової маси та за певної температури відповідно; $\Delta m = m_1 - m_2$, де Δm – втрата маси, $\Delta m/m_1$ – відносне значення втрати маси зразка (%). Температури втрати маси: T_1 – початок, T_2 – 10 %, T_3 – 50 % від загальної втрати маси.

Для дослідження магнітних властивостей магнетиту та нанокompatитів на його основі, використовували вібраційний магнітометр. Частота і амплітуда вібрації зразка задавалися генератором коливань та підсиленням низької частоти. Вимірювання проводились на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Зразки розмагнічених порошоків магнетиту та нанокompatитів поміщали в циліндричні комірки із немагнітного матеріалу діаметром 0,2 см і довжиною 2 см. Методика вимірювань описана в [20]. На основі експериментальних результатів будували циклічні залежності значень питомої намагніченості (σ) від напруженості магнітного поля (Н) – петлі гістерезису. Використовуючи ці залежності, визначали наступні магнітні характеристики високодисперсного магнетиту і нанокompatитів: питому намагніченість насичення (σ_s), залишкову питому намагніченість (σ_r) і коерцитивну силу (H_c).

Процеси адсорбції ДНК на поверхні нанокompatитів визначали аналогічно, як в роботі [21]. При цьому використовували ДНК риби (лосося).

Для визначення кількості адсорбованої дезоксирибонуклеїнової кислоти Salmon sperm (ДНК) з розчину, її витримували з осадом функціоналізованого нанокompatиту від 30 хв. до 2 годин, а потім перевіряли кількість адсорбованого ДНК на спектрофотометрі Lambda-35 (Perkin-Elmer USA) при поглинанні 260 нм. На основі отриманих даних будували графік залежності кількості сорбованого ДНК на поверхні 100 мг нанокompatиту від рівноважної концентрації.

Для оцінки процесів десорбції ДНК як модельне середовище було обрано буфер ТЕ, який складається із суміші розчинів 10 мМ тріс(гідроксиметил)амінометана гідрохлорид (TRIS Cl) та 1 ммоль етилендіамінтетраоцтової кислоти (EDTA) з рН = 8.

II. Результати та їх обговорення

Основні дані роботи представлено на рис. 1, 2.

Результати по вивченню порівняльних характеристик поверхні нанокompatитів, синтезованих з використанням ПЛ і без нього, свідчать про те, що при підвищенні вмісту TiO_2 від 0 до 0,5 г (на 1 г магнетиту) питома поверхня підвищується від 99 m^2/g (для немодифікованого магнетиту) до 320 m^2/g для нанокompatитів, синтезованих з використанням ПЛ. Найбільше значення питомої поверхні досягнуто при співвідношенні TiO_2 до ПЛ 0,7 : 0,0007. Слід відмітити, що модифікування поверхні магнетиту без використання в процесі синтезу ПЛ призводить до зниження питомої поверхні нанокompatитів. Так, для зразків із вмістом 0,5 TiO_2 г (на 1 г магнетиту), одержаних без цього кополімеру, питома поверхня складає лише 67 m^2/g . Таким чином, використання ПЛ в процесі синтезу привело до значного збільшення поверхні нанокompatитів у порівнянні з немодифікованим магнетитом (в 3,2 рази), так і з аналогічними (майже в 5 разів), при отриманні яких сополімер не використовувався [13, 18].

На основі вивчення структури магнетиту та нанокompatитів методом рентгенофазового аналізу одержані наступні результати. Ідентифікована фаза магнетиту. На дифрактограмі нанокompatиту Fe_3O_4 (рис. 1, крива 1) спостерігаються піки при $2\theta = 21,2, 35,2, 41,5, 50,8, 67,6, 74,6$ з міжплощинними відстанями 2,865, 2,546, 2,158, 1,792, 1,381, 1,267 Å, що відповідають кристалічній фазі магнетиту (JCPDS

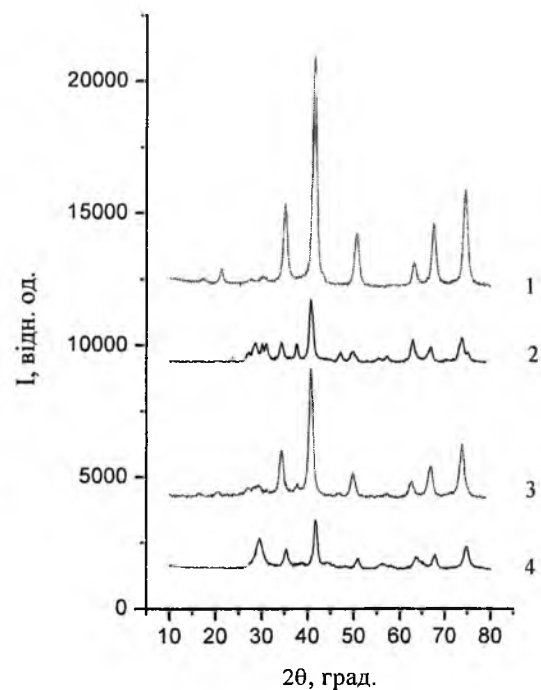


Рис. 1. Дифрактограми магнетиту (1) і нанокompatитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ з різним вмістом TiO_2 на 1 г магнетиту: 0,1 – (2); 0,3 – (3); 0,5 – (4). Вміст ПЛ складав 0,7 г на 1 г магнетиту.

№ 19-629, 24-081). Окисленої фази магнетиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не виявлено.

При умові мінімального вмісту модифікатора в нанокompatиті (рис. 1, крива 2) на дифрактограмі з'являються слабкі піки (при $2\theta = 24,05, 28,15, 31,25, 32,7^\circ$ з міжплощинними відстанями 1,84, 1,48, 1,34 і 1,31 Å відповідно), які відповідають фазі $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS №33-664), що свідчать про утворення несучільного шару TiO_2 .

На відміну від немодифікованого магнетиту в порошках нанокompatитів, одержаних з використанням темплатного синтезу, що містять TiO_2 в кількості 0,3 - 0,5 г на 1 г магнетиту, та витриманих при температурі 500 °С, фракція $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не спостерігалася (рис. 1, криві 3, 4). На дифрактограмах цих нанокompatитів присутні піки при $2\theta = 29,5, 58,1$ з міжплощинними відстанями 3,02, 1,50 Å, що відповідають кристалічній фазі анатазу TiO_2 (JCPDS № 78-2486). Цей факт дає можливість припустити наявність суцільного покриття модифікатора для вищезгаданих зразків. Встановлено також, що зі збільшенням вмісту TiO_2 в поверхневому шарі нанокompatитів, збільшується інтенсивність піків анатазу.

Використання вказаних методів дало можливість встановити, що отримані порошки нанокристалічного магнетиту мають наступні характеристики: середній розмір частинок 0,1-0,2 мкм, нанокристалітів – 10-13 нм. Попередні розрахунки з використанням даних електронної мікроскопії показали, що товщина шару TiO_2 на Fe_3O_4 складає 2-6 нм. При таких значеннях шару TiO_2 важко стверджувати про утворення впорядкованої мезопористої структури. З використанням формули Шеррера [19] визначено розміри кристалітів анатазу. Встановлено, що ці розміри залежать від умов термообробки нанокompatитів. Для зразків нанокompatитів варіантів 1-5 при умові термообробки 450 С розміри кристалітів складають 3 - 6 нм.

Для визначення температурного режиму термообробки нанокompatитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, одержаних в результаті темплатного синтезу з використанням ПЛ, розглянемо дані, отримані методом термографії (рис. 1). Виходячи з одержаних термограм (рис. 1а), що відповідають перетворенню ПЛ при нагріванні, бачимо, що за температури 60 °С на кривій ДТА спостерігається мінімум, що свідчить про втрату адсорбованої води. При цьому при підвищенні температури від 22 до 60 °С спостерігається лише 0,12 % відносного значення втрати маси ($\Delta m/m_1 = 0,12$ %). За умови зростання температури понад 145 °С відбувається значне підвищення кривої ДТА, що відповідає процесам окиснення ПЛ та його термодеструкції. Так, в області температур 185 - 395 °С відбувається інтенсивна втрата маси. Найвища швидкість втрати маси спостерігається за температур 290 та 340 °С. Виявлено, що при зростанні температури від 145 до 245 °С $\Delta m/m_1 = 21,1$ %, в інтервалах температур 245-340 °С величина $\Delta m/m_1 = 59,1$ %, при підвищенні

температури від 340 до 395 °С $\Delta m/m_1 = 22,16$ %, від 395 до 420 °С $\Delta m/m_1 = 2,11$ %, від 420 до 480 °С $\Delta m/m_1 = 6,33$ %. При подальшому підвищенні температури від 480 до 1000 °С величина відносної втрати маси складає тільки 2,11 %. Слід зазначити, що за умови температур від 450 °С практично відбувається повний розклад ПЛ.

Механізми розкладу ПЛ в деякій мірі розглянуто в роботах [9].

На основі аналізу даних ядерного магнітного резонансу в [9, 22] показано, що в інтервалі температур 125 - 190 °С проходить фрагментація ПЛ на леткі органічні речовини, що пов'язано з окисненням поліпропіленових (ППО) блоків з утворенням альдегідів, кислот та спиртів. При збільшенні температури до 335 °С відбувається окиснення блоків поліетиленоксиду (ПЕО), оскільки при цій температурі вже не спостерігається сигнал, який пов'язаний з розкладом ПЕО, а саме (O-CH_3). Одержані нами результати добре узгоджуються з літературними даними [9]. Таким чином, $T = 500$ °С – максимальна температура термообробки, яка потрібна для розкладу ПЛ.

Розглянемо далі результати дослідження процесів перетворення БОТ в TiO_2 на поверхні магнетиту за умов темплатного синтезу та без використання темплат.

Раніше [23] при розробці нанокompatитів на основі терморозширеного графіту (ТРГ), модифікованого TiO_2 , нами вже вивчалися процеси перетворення БОТ на поверхні ТРГ. За допомогою методів ДТА, ДТГ і рентгеноструктурного аналізу встановлено, що при перетворенні БОТ в TiO_2 спостерігається ряд екзотермічних і ендотермічних ефектів. Так, екзотермічний процес з максимумом на кривій ДТА і мінімумом на кривій ДТГ ми віднесли до процесу полімеризації БОТ, ендотермічний ефект з мінімумом при 335 °С – до розриву зв'язків в полімерному покритті і утворенню аморфного TiO_2 , а екзотермічний ефект в області температур 429 - 558 °С з максимумом при 487 °С – до процесів кристалізації TiO_2 в анатаз.

Для вивчення процесів перетворення БОТ на поверхню магнетиту в TiO_2 розглянемо дані повного диференціального термічного аналізу зразка варіанту 2, одержаного у відповідності із методикою модифікування магнетиту модифікуючим агентом БОТ без використання ПЛ в процесі синтезу [12, 24].

Аналіз термографічних досліджень модельного зразка варіанту 2 (рис. 2) свідчить про наступне. При підвищенні температури на кривій ДТА спостерігається ендотермічний ефект з мінімумом при 103 °С, якому відповідає мінімум на кривій ДТГ за умови цієї ж температури. Встановлено, що початок втрати маси спостерігається при 50 С, а вже при 70 °С зразок втрачає 10 % маси. При подальшому підвищенні температури на кривій ДТА у межах температур 200-244 °С ми бачимо плече. При цьому в цій області майже не відбувається втрати маси, проте в інтервалі температур 20-285 С $\Delta m/m_1$ складає 50 %. За умови наступного підвищення температури від 248 до 458 °С на кривій ДТА спостерігається

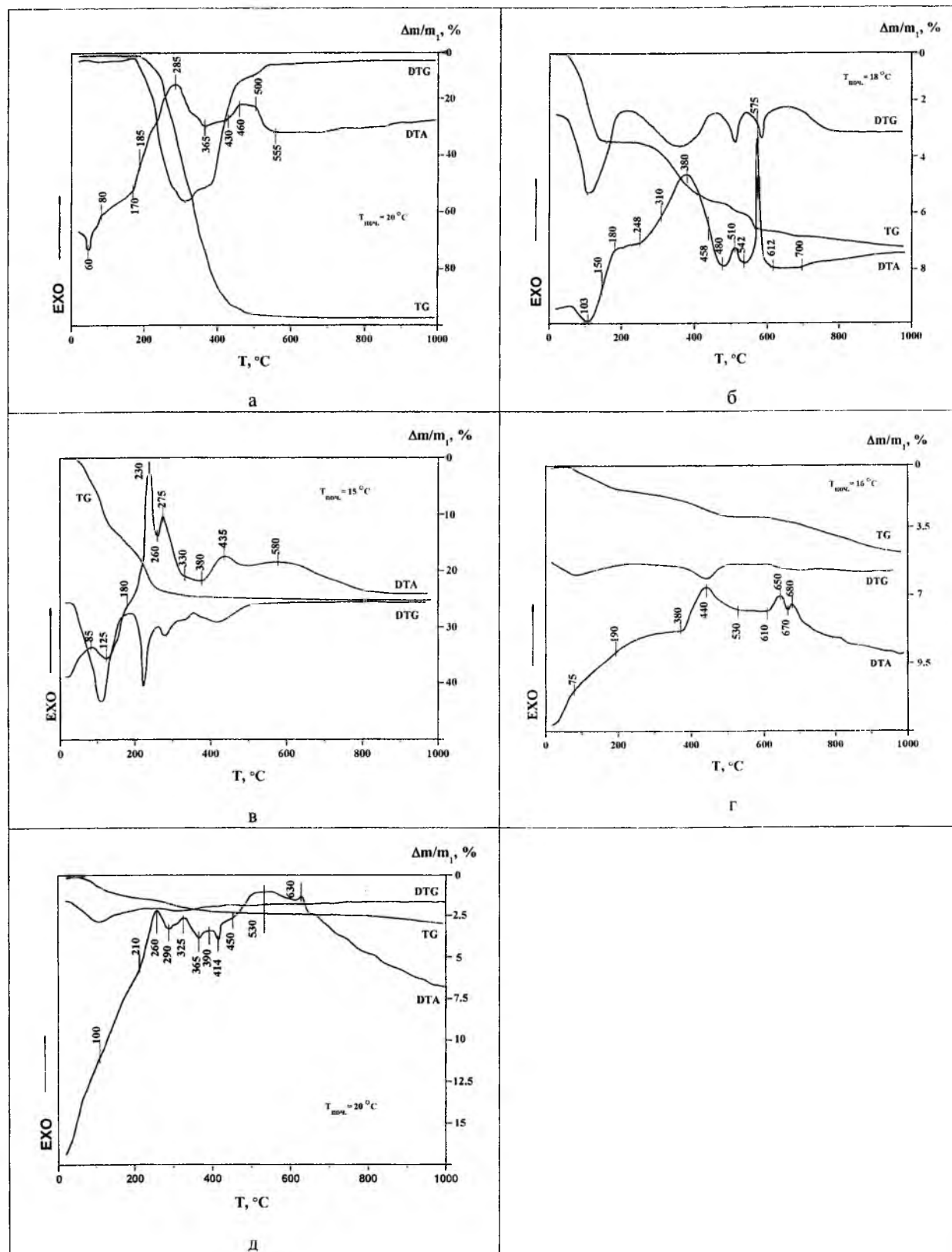


Рис. 2. Криві ДТА та термогравіметрії зразків PLL (а) та нанокompatивів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, отриманих без використання PLL (б), та з його застосуванням (в, г, д). Вміст TiO_2 в нанокompatиві на 1 г магнетиту складає 0,3 г; PLL – 0,0007 г.

екзотермічний ефект з максимумом при 380°C , якому відповідає мінімум на гілці ДТГ при 370°C . Як показали наші попередні дані [24] та додаткові дослідження наявність цих процесів пов'язана з процесами поліконденсації олігомерів БОТ та утворенням політитанатів.

В результаті цього процесу виділяється вода, тому на кривій ДТГ спостерігається збільшення швидкості втрати маси. Подальше підвищення температури приводить до появи ендотермічних ефектів з мінімумом при температурі 480 і 542°C . Ці ефекти ми пов'язуємо з розривом зв'язків в полімерному ланцюзі політитанатів і утворенням аморфного TiO_2 . В області температур 500 - 540°C і 550 - 612°C на кривій ДТА спостерігаємо екзотермічні ефекти з максимумом при $T = 500$ і 575°C відповідно. Ці ефекти ми віднесли до процесу кристалізації аморфного TiO_2 в анатаз. Слід зазначити, що в результаті повного гідролізу БОТ на поверхні магнетиту утворюється $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (див. формулу 2). Перехід аморфного TiO_2 в анатаз супроводжується втратою води та залишків бутанолу. Тому на кривій ДТГ спостерігається мінімуми в області 500 та 580°C . В області кристалізації 480 - 542 та 560 - 610°C $\Delta m/m_1$ складає відповідно $0,3\%$ та $0,2\%$. При цьому при нагріванні зразка від 20 до 1000°C $\Delta m/m_1$ складає $6,9\%$. Одержані дані добре узгоджуються з результатами досліджень перетворення БОТ в TiO_2 на поверхні ТРГ [23].

Слід відзначити, що процеси перетворення БОТ в значній мірі залежать від умов термообробки зразків нанокompatивів. Так, при умові недостатнього часу для термообробки в атмосфері аргону або на повітрі процеси полімеризації олігомерів БОТ можуть здійснюватись при повторній термообробці, а також, при нагріванні зразка нанокompatиву в печі дериватографа.

Проведення темплатного синтезу з використанням PLL приводить до істотної зміни вигляду термограм (рис. 2, в). Так, на кривій ДТА для зразка варіанту 3, термообробленого при температурі 400°C (рис. 2, в) за температури 110°C спостерігається ендотермічний мінімум, який відповідає ефекту втрати адсорбованої води в нанокompatиві. В області температур 40 - 130°C (ендотермічного мінімуму) $\Delta m/m_1$ складає $12,0\%$. При подальшому підвищенні температури від 180°C до 330°C ми спостерігаємо ендотермічні ефекти з максимумом при 230 та 275°C , відповідно на кривій ДТГ при 220 та 280°C спостерігаються мінімуми. При порівнянні рис. 2, в з рис. 2, а та 1, б можна припустити, що в області температур 180 - 385°C відбувається декілька процесів: інтенсивне окиснення PLL; видалення продуктів його термодеструкції, залишків БОТ, поліконденсації, утворення політитанатів та ін. Попередні дослідження [23] свідчать, що за $T = 330$ - 340°C можливий розрив зв'язків в поліортотитанатах та утворення аморфного TiO_2 . Подальше підвищення температури викликає кристалізацію аморфного TiO_2 в анатаз. В [25] показано, що цей процес може

відбуватися за температур вище 400°C , переважно за умови 500 - 510°C . Проте процеси кристалізації аморфного TiO_2 в значній мірі залежить від умов синтезу та термообробки [13].

Так, для зразка варіанту 4, отриманого після додаткової термообробки зразка варіанту 3 за умови 450°C протягом 2 год. (рис. 2, г) спостерігаються наступні процеси. Температура початку втрати маси $T_1 = 40^\circ\text{C}$. За умови 85°C спостерігається ендотермічний пік, який відповідає втраті адсорбованої води. При подальшому нагріванні зміна маси $T_2 = 85$, $T_3 = 440^\circ\text{C}$. В області температур 380 - 530°C відбувається екзотермічний процес з максимумом на кривій ДТА і мінімумом на гілці ДТГ за умови $T = 440^\circ\text{C}$. Цей процес, найбільш ймовірно, пов'язаний з кристалізацією аморфного TiO_2 в анатаз. Втрата маси $\Delta m/m_1$ в області температур цього ефекту складає лише $0,9\%$. Піки екзотермічного ефекту при $T = 650$ та 680°C , вірогідно, пов'язані з додатковими процесами кристалізації фази TiO_2 в порах нанокompatиву. Загальна втрата маси при нагріванні від 20 до 1000°C складає $4,9\%$, а в інтервалі температур 600 - 1000°C $\Delta m/m_1$ становить лише $2,0\%$.

Подальше підвищення температури термообробки зразка варіанту 5 до 500°C (рис. 2, д) у порівнянні із зразком варіанту 4 призводить до зміни вигляду термограм. З аналізу даних, представлених на рис. 1, д, можна припустити наступне. До температури 260°C відбувається дегідратація (пік при 80°C на кривій ДТА) та дегідроксилювання зразка. При подальшому підвищенні температури $T > 400^\circ\text{C}$ ймовірна кристалізація TiO_2 у фазу анатазу. Найбільш інтенсивно цей процес відбувається в області температур 450 - 690°C . При цьому зменшення маси зразка при підвищенні температури відбувається таким чином: $T_1 = 50^\circ\text{C}$, $T_2 = 60^\circ\text{C}$, $T_3 = 240^\circ\text{C}$. Нагрівання від 20 до 1000°C призводить до загальної відносної втрати маси $2,6\%$.

Таким чином, в залежності від умов проведення синтезу та умов термообробки можна одержувати шар TiO_2 на поверхні магнетиту в нанокompatиві як в аморфному, так і в кристалічному стані (анатаз).

Для оцінки можливих перетворень, що відбуваються на поверхні магнетиту, використовували метод ІЧ-Фур'є спектроскопії. Раніше в [13, 18] нами вже вивчались спектри нанокompatивів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, одержані без використання темплат. Порівняння смуг поглинання цих спектрів з аналогічними для зразків, одержаних з використанням в процесі синтезу PLL, свідчать про їх практичний збіг. Цей факт говорить про повне видалення PLL після термообробки.

Проаналізуємо далі магнітні властивості термооброблених нанокompatивів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, отриманих в процесі темплатного синтезу з використанням різного вмісту PLL. Для всіх зразків характерні вузькі петлі гістерезису аналогічні, які ми спостерігали в [7, 13, 18], що свідчить про низькі втрати при перемагнічуванні зразків. Такі петлі гістерезису типові для нанокристалічних матеріалів. Встановлено, що при варіюванні вмісту PLL в

нанокompозиті значення σ_s знаходиться в межах від 3,96 до 3,75 мкТл·м³/кг, а H_c збільшується від 1,01 до 1,61 кА/м. При цьому вміст ПЛ до термообробки практично не впливає на магнітні характеристики нанокompозитів:

Досліджено адсорбційні властивості нанокompозитів Fe₃O₄/TiO₂ за методикою аналогічною описаною в [6]. Попередні дослідження показали, що максимальна адсорбція ДНК на поверхні одержаних нанокompозитів складає 2,7 мг/г.

Встановлено, що проходить повна десорбція ДНК з поверхні нанокompозитів Fe₃O₄/TiO₂, отриманих з використанням ПЛ в процесі темплатного синтезу. Отже, одержаний адсорбент може бути застосований на певних стадіях очистки ДНК від домішок.

покриття на поверхні магнетиту в умовах розробленого синтезу зберігає термічну стабільність нанокompозитів так, як і в нанокompозитах, синтезованих без темплатів. Досліджено процеси термодеструкції ПЛ в нанокompозитах при термообробці. Показано що максимальна температура термообробки нанокompозитів складає 500 °С. Встановлено, що питома намагніченість насичення (σ_s) нанокompозитів Fe₃O₄/TiO₂ при варіюванні вмісту ПЛ знаходиться в межах від 3,75 до 3,96 мкТл·м³/кг, при цьому H_c – 1,47-1,61 кА/м. Виявлено, що на поверхні нанокompозитів відбувається адсорбція ДНК (максимальне значення – 2,7 мг/г). Встановлено, що з поверхні нанокompозитів Fe₃O₄/TiO₂, отриманих з ПЛ, проходить повна десорбція ДНК в ТЕ буфер.

Автори висловлюють подяку Дзюбенко Л.С. за допомогу в організації вимірювань отриманих експериментальних зразків за допомогою методів термографії.

Семко Л.С. – провідний науковий співробітник відділу наноматеріалів;
Сторожук Л.П. – науковий співробітник відділу наноматеріалів;
Хуторний С.В. – провідний інженер відділу наноматеріалів;
Горбик П.П. – завідуючий відділу наноматеріалів, доктор фізико-математичних наук, професор.

Висновки

Таким чином, при використанні темплатного синтезу із застосуванням ПЛ нами розроблено методику отримання магнітокерованих нанокompозитів Fe₃O₄/TiO₂ з високою питомою поверхнею. Показано, що використання ПЛ в якості темплату в синтезі привело до значного зростання їх поверхні (320 м²/г) в порівнянні з немодифікованим магнетитом (99 м²/г), а також з аналогічними зразками, при отриманні яких ПЛ не використовувався (130 м²/г). Найбільші значення питомої поверхні композитів одержано при співвідношенні TiO₂ до ПЛ 0,7 : 0,0007. Показано, що

- [18] Л.С. Семко, П.П. Горбик, О.О. Чуйко, Л.П. Сторожук, І.В. Дубровін, О.І. Оранська, С.Л. Рево, Доповіді НАН України 2, 150 (2007).
[19] А. Гинье. Рентренография кристаллов (Гос. Издат. физ.-мат. лит., Москва, 1961).
[20] П.П. Горбик, В.Н. Мищенко, Н.В. Абрамов, Д.Г. Усов, Ю.Н. Трощенко, Поверхность 1(16), 165 (2009).
[21] Л.С. Семко, С.В. Хуторной, Л.П. Сторожук, Н.В. Абрамов, Наноструктурное материаловедение 3, 39 (2012).
[22] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo et al. Sci, 279, 548 (1998).
[23] Л.С. Семко, П.П. Горбик, О.О. Чуйко, Я.І. Кручек. Доповіді НАН України 2, 142 (2006).
[24] Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук та ін, Фіз. і хім. тверд. тіла 3, 526 (2007).
[25] С.Н. Ивичева, Ю.Ф. Каргин, С.В. Куцев, Л.И. Шворнева, Г.Ю. Юрков, Физика твердого тела 55(5), 1027 (2013).

L.S. Semko , L.P. Storozhuk , S.V. Khutoryni , P.P. Gorbyk

Transformations of Titanium(IV) Butoxide on Magnetite Surface in the Presence of Pluronic P-123

Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, storozhuk@mail.ru

The technique of producing magnetically operated nanocomposites Fe₃O₄/TiO₂ with high specific surface area (to 320 m²/g) was developed. A copolymer poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (Pluronic-123) was used as a template. The processes of converting n-butylortotitanatu (BOT) in TiO₂ on the surface of magnetite in the presence of PL when heated, and the structure, magnetic and adsorption properties of nanocomposites Fe₃O₄/TiO₂ were investigated. It is shown that the maximum temperature of the heat treatment of nanocomposites is 500 °C. It was established that the specific saturation magnetization (σ_s) of nanocomposites Fe₃O₄/TiO₂ by varying the content of PL ranges from 3.75 to 3.96 μT·m³/kg, while coercive force H_c – 1.47-1.61 kA/m. Adsorption complexes such as Fe₃O₄/TiO₂/DNA were obtained.

Keywords: magnetically operated nanocomposites, template, Pluronic, DNA, adsorption complex.

- [1] A.K. Gupta, M. Gupta. Biomaterials, 26, 3995 (2005).
[2] П.П. Горбик, А.Л. Петрановська, Л.П. Сторожук, І.В. Дубровін, Л.С. Семко, В.Ф. Чехун, Хімія, фізика та технологія поверхні: Міжвід. Зб. Наук. Пр./Ін-т хімії поверхні НАН України (Наукова думка, Київ), 11-12, 374 (2006).
[3] Иммобилизированные клетки и ферменты. Методы. Под. Ред. Дж. Вудворда (Мир, Москва, 1988).
[4] Пат.6924033 США, Int. Cl. B32B 005/16, Silica adsorbent on magnetic substrate/ J.Neil, L.Lee. -№615998, 07.2003. - Prior 2.08.2005.
[5] Л.С. Семко, Л.П. Сторожук, П.П. Горбик. Хим., физ. И Техн.. Поверхн., 15, 113 (2009).
[6] Л.С. Семко, С.В. Хуторний, Л.П. Сторожук, П.П. Горбик, Н.В. Абрамов, Наноструктурное материаловедение, 3, 29 (2010).
[7] Л.С. Семко, П.П. Горбик, М.В. Абрамов, О.Г. Сіренко, І.В. Дубровін, О.І. Оранська, Химия, физика и технология поверхности 14, 374 (2008).
[8] Yufang Zhu, E. Kockrick, T. Ikoma et al. Chem. Mater, 21, 2547 (2009).
[9] Wu.P., T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima. Chem. Mater, 14, 1657 (2002).
[10] Y. Han, S. Wu, Y.Y. Sun et al. Chem. Mater. 14, 1144 (2002).
[11] V.T. Hoang, Q.L. Huang, M. Eic et al. Langmuir, 21, 2051 (2005).
[12] L.S. Semko, P.P. Gorbik, L.P. Storozhuk et al. Intern. Conf. Ukraine of Functional Materials (Crimea, Partenit. 2005), p. 273.
[13] Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук и др. Хим., физ. и техн. поверхн. 13, 370 (2007).
[14] Л.С. Семко, П.П. Горбик, С.Л. Рево, Л.П. Сторожук. Вісн. кийв. унів. Серія: фіз.-мат. науки, 4, 76 (2006).
[15] Л.С. Семко, С.В. Хуторной, Н.В. Абрамов и др. Міжвід. зб. наук. пр. «Поверхность» (Наукова думка, Київ, 18(3), 289 (2011).
[16] Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук та ін. Укр. хім. журн., 10, 84 (2007).
[17] C.I. Brinker, C.W. Scherer. Sol-Gel Science. (Academic Press. Inc., Boston, San Diego, New York, 1990).

Н.Ю. Філоненко

Дослідження термодинамічних функцій монобориду заліза FeB

ДЗ «Дніпропетровська державна медична академія МОЗ України», 49044, м. Дніпропетровськ,
вул. Дзержинського, 9, Україна, e-mail: natph@mail.ru

Розглянуто такі термодинамічні величини монобориду заліза FeB, як ентропія, ентальпія, теплоємність та їх залежність від температури. Показано, що врахування в моделі Хіллера і Стеффонсона внеску нульового степеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву Fe-B дозволяє найбільш повно описати з термодинамічної точки зору моноборид FeB, що утворюється.

Ключові слова: моноборид заліза FeB, енергія Гіббса, ентропія, ентальпія, теплоємність.

Стаття постуила до редакції 03.07.2014 ; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Через комплекс унікальних властивостей, таких як тугоплавкість, висока твердість, хімічна стійкість в різних агресивних середовищах та ін., сплави системи Fe-B мають велике практичне застосування. Відомо, що в сплавах системи Fe-B при вмісті бору понад 8,86 % (мас.) за температури 1833 K відбувається перитектичне перетворення, внаслідок якого утворюється моноборид заліза FeB [1-2]. Автори робіт [3-4] роблять припущення, що у сплавах системи Fe-B утворюється моноборид заліза FeB, який може існувати у двох модифікаціях: високотемпературній β-FeB та низькотемпературній α-FeB. Відомо, що фази β-FeB та α-FeB відрізняються значенням магнітного моменту [5-6].

Систему Fe-B вивчено як експериментально [1], так і теоретично [7]. В роботах [7-9] автори наводять результати розрахунку енергії Гіббса фаз Fe₂B і FeB, застосувавши модель Хіллера і Стеффонсона [10]. Отримати на підставі експериментальних досліджень значення термодинамічних функцій монобориду FeB має певні труднощі. В літературі відсутні розрахункові дані щодо термодинамічних властивостей монобориду FeB з урахуванням внесків, що відповідають за опис флуктуаційних процесів

Метою даної роботи було дослідити термодинамічні властивості монобориду заліза FeB з урахуванням нульового степеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарних сплавів системи Fe-B.

Для цього в даній роботі за підгратковою моделлю Хіллера й Стеффонсона було знайдено енергію Гіббса монобориду заліза FeB, а також

енергію Гіббса фази FeB з урахуванням коливальної енергії кристалічної ґратки.

Згідно з підгратковою моделлю Хіллера й Стеффонсона повну енергію Гіббса за стандартних умов для рівноважного стану можна знайти, використовуючи залежність

$$G_m = \sum_i P_i(y) {}^0G_i + RT \sum_i y_i \ln y_i + \sum_{i,j} y_i y_j L_{i,j} + G^{mag} \quad (1)$$

де P_i позначає масив таких комбінацій елементів, при якому кожен з елементів розташований в іншій підґратці, 0G_i – енергія Гіббса чистих компонентів (Дж/моль), R – універсальна газова стала ($R = 8,31$ Дж/(моль·K)), T – температура (K), $L_{i,j}$ – енергія взаємодії компонентів (Дж/моль), G^{mag} – внесок магнітної складової в енергію (Дж/моль).

Позначимо концентрацію елементів в сплаві як y_i , де i – число компонент. Таким чином, в системі Fe-B кількість компонент дорівнює $i = 2$. Для мольних часток даного компоненту в сполучі чи сплаві виконується умова $\sum_{i=1}^2 y_i = 1$.

I. Енергія Гіббса монобориду заліза FeB

За підгратковою моделлю Хіллера та Стеффонсона було розраховано енергію Гіббса монобориду FeB:

$$G_m^{FeB} = y_{Fe} {}^0G_{Fe} + y_B {}^0G_B + RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_B \ln y_B) + y_{Fe} y_B L_{FeB} \quad (2)$$

Використовуючи дані для L_{FeB} , ${}^0G_{Fe}$, 0G_B з робіт [11-12], ми отримали наступну залежність енергії Гіббса монобориду FeB від температури:

$$G_m^{FeB} = -41500 + 9,8T. \quad (3)$$

За результатами розрахунків авторів роботи [12] залежність енергії Гіббса монобориду FeB від температури має вигляд $G_{FeB} = -73410 + 6,5T$, а згідно з [9] – $G_{FeB} = -34300 + 3,25T$.

Модель Хіллера й Стеффонсона можна застосувати для рівноважного стану. У потенціалах моделі Хіллера й Стеффонсона не враховано внесок нульового степеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву, який необхідно врахувати при знаходженні енергії Гіббса фази, що

утворюється з рідини, та включенні до розгляду флуктуаційних процесів. Як відомо з теорії бінарних сплавів, статистична сума такої системи не може бути обчислена точно, але згідно з методом Кірквуда може бути записана у вигляді нескінченного ряду за степенями $1/T$. За методом Кірквуда [18, 21] наступний член розвинення має вигляд:

$$\Delta E = -\frac{L_{FeB}^2 y_{Fe}^2 y_B^2}{2ZRT},$$

де Z – координаційне число, яке для монобориду дорівнює $Z = 4$.

Таким чином, енергію Гіббса з урахуванням нульового степеня наближення для монобориду заліза FeB визначимо як:

$$G_m^{FeB} = y_{Fe} {}^0G_{Fe} + y_B {}^0G_B + RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_B \ln y_B) + y_{Fe} y_B L_{FeB} - \frac{L_{FeB}^2 y_{Fe}^2 y_B^2}{2ZRT}, \quad (4)$$

За результатами розрахунку було отримано

Таблиця 1

Значення енергії Гіббса монобориду FeB

G_m^{FeB} , (Дж/моль)	Метод	Джерело
-26819	Теорит.	У даній роботі
-61216	Теорит.	[12]
-28203	Теорит.	[9]

наступне співвідношення:

$$G_m^{FeB} = -41500 + 9,8T - 7 \cdot 10^5 T^{-1}, \quad (5)$$

Як відомо з даних, наведених авторами [1-2], утворення монобориду відбувається за температури

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G_m^{FeB}}{\partial y_B} \right)_T = {}^0G_B + RT(\ln y_B + 1) + y_{Fe} L_{FeB} - \frac{L_{FeB}^2}{ZRT} y_{Fe}^2 y_B, \quad (6)$$

Він має таку залежність від температури:

$$\mu_B = -31223 + 2,17T + 10^4 T^{-1}, \quad (7)$$

Хімічний потенціал заліза в монобориді FeB розраховали за наступною формулою:

1873 K. У табл. 1 наведені розрахункові дані щодо енергії Гіббса фази FeB за температури 1873 K.

Як видно з табл. 1, отримане значення енергії Гіббса корелює зі значеннями інших авторів.

Таким чином, отримана залежність енергії Гіббса фази FeB від температури дозволяє визначити її значення в високотемпературній області, а також енергію Гіббса утворення цієї фази з рідини.

II. Хімічний потенціал заліза та бору в монобориді FeB

Хімічний потенціал бору в монобориді було розраховано із застосуванням співвідношення

$$\mu_{Fe} = -29957 + 3,3T + 5 \cdot 10^5 T^{-1}. \quad (8)$$

Якщо порівняти значення хімічних потенціалів бору та заліза в монобориді, можна дійти висновку, що хімічний потенціал бору більший, ніж для заліза.

Це дозволяє зробити припущення, що в монобориді можливе заміщення атомів бору атомами карбону, на що вказують автори робіт [3-4].

Як відомо [17], для визначення температури утворення фази FeB необхідно знайти розв'язок рівняння: $\frac{\partial \mu}{\partial y} = 0$.

Хімічні потенціали бору та заліза в монобориді мають мінімальні значення, які відповідають найбільш стабільному стану цієї фази:

$$\frac{\partial \mu_B}{\partial y_B} = \left(\frac{\partial^2 G_m^{FeB}}{\partial y_B^2} \right)_T = \frac{RT}{y_B} - \frac{L^2 y_{Fe}^2}{ZRT} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_m^{FeB}}{\partial y_{Fe}^2} \right)_T = \frac{RT}{y_{Fe}} - \frac{L^2 y_{Fe}^2}{ZRT} = 0, \quad (9)$$

Розв'язок рівнянь (9) дозволив знайти температуру утворення монобориду FeB – $T = 1873,92 \text{ K}$.

III. Ентропія, ентальпія та теплоємність C_p монобориду FeB

Однією з важливих термодинамічних характеристик фази є ентропія. Ентропію фази FeB визначили за формулою:

$$S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = R(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_B \ln y_B) + \frac{L_{Fe:B}^2}{2ZRT^2} y_{Fe}^2 y_B^2$$

Врахування внеску нульового степеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу до енергії Гіббса дозволило визначити ентальпію монобориду. Для обчислення ентальпії фази FeB використаємо співвідношення [17]: $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$.

Залежність ентальпії від температури для даної фази має вигляд: $H = -38852 + 1.2T - 3 \cdot 10^5 T^{-1}$.

Як видно з рис. 1, ентальпія, яка відповідає утворенню монобориду FeB, дорівнює

Таблиця 2
Значення ентальпії монобориду FeB

H, (меВ/атом)	Метод	Джерело
-368,77	Теорет.	У даній роботі
-369	Експер.	[13]
-335	Експер.	[14]
-374	Теорет.	[16]
-368	Теорет.	[15]
-435	Теорет	[20]

$$H_{FeB} = -35519,92 \text{ Дж/моль} = -368,77 \text{ меВ/атом.}$$

У таблиці 2 наведені результати порівняння отриманих у даній роботі значень ентальпії монобориду FeB з результатами експериментальних та розрахункових даних інших авторів.



Рис. 1. Залежність ентальпії фази FeB від температури.

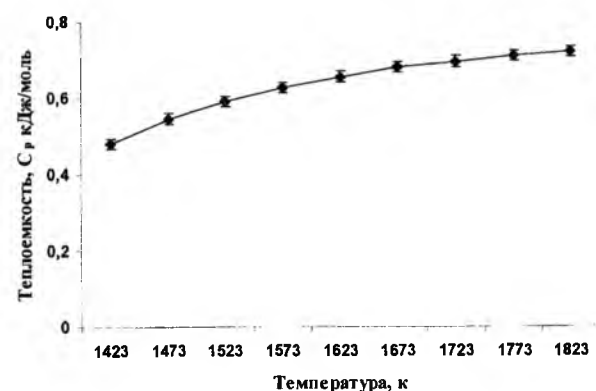


Рис. 2. Залежність теплоємності C_p монобориду FeB від температури.

Таким чином, результати, отримані в даній роботі (табл. 2), узгоджуються з результатами інших авторів [13-16, 20].

Для фази FeB було визначено теплоємність із застосуванням співвідношення

$$C_p = -T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left(-\frac{L_{Fe:B}^2}{4RZT^3} \cdot y_{Fe}^2 y_B^2 \right).$$

Отриманий результат – залежність теплоємності C_p монобориду FeB від температури (рис. 2) – співпадає з результатами, наведеними в роботі [2, 19].

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок про те, що у моделі Хіллера й Стеффонсона врахування внеску нульового степеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву Fe-B дозволяє виконати розрахунки таких термодинамічних величин монобориду заліза FeB, як: ентропія, ентальпія, теплоємність та їх залежність від температури. Крім того, це дає змогу найбільш

повно з термодинамічної точки зору описати моноборид FeB, що утворюється.

Висновки

Вперше за допомогою моделі Хіллера й Стеффонсона із врахуванням внеску нульового степеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу монобориду заліза FeB бінарного сплаву Fe-B отримані залежності ентропії, ентальпії та теплоємності C_p від температури. Отримані в даній роботі залежності відповідають даним інших авторів.

Вперше розрахунковим методом отримана температура утворення монобориду заліза, яка співпадає з даними, наведеними на діаграмі стану Fe-B.

Філоненко Н.Ю. – викладач кафедри фізики, к.ф.-м.н.

- [1] Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, С.И. Лаппо, Борсодержащие стали и сплавы (Металлургия, Москва, 1986).
- [2] Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, Бориды (Атомиздат, Москва, 1999).
- [3] I.M. Spiridonova, T.V. Sukhovaya, V.P. Balakin, Metallurgia 35(2), 65 (1996).
- [4] Е.В. Суховая, Вісник Дніпропетровського університету. Серія «Фізика. Радіоелектроніка» 15-16(2), 106 (2008).
- [5] G.A. Dorofeev, L.V. Ovechkin, E.P. Elsukov, V.A. Barinov, Физика металлов и металловедение 76(4), 107 (1993).
- [6] Steffi Rades, Andreas Kornowski, Horst Weller, Barbara Albert, Chem. Phys. Chem. 12(9), 1756 (2011).
- [7] B. Halemans, P. Wollemans, J.R. Roos, Metallka, 85(10), 676 (1994).
- [8] Mitsuhiro Hasebe and T. Nishizawa, Nipere Kinzoku Gakkaishi, J. Jap. Inst. Metals 38(1), 46 (1974).
- [9] By Hiroshi Ohtani, Mitsuhiro Hasebe and Taiji Nishizawa, Transactions ISIJ 28, 1043 (1988).
- [10] M. Hillert, L. Staffonsson, Acta Chemica Scand. 24(10), 3618 (1970).
- [11] Tatsuya Tokunaga, Hiroshi Ohtani and Mitsuhiro Hasebe, Materials Transactions. 46(6), 1193 (2005).
- [12] Keita Yoshimoti, Yu Nakama, Hiroshi Ohtani and Mitsuhiro Hasebe, ISIJ International. 48(6), 835 (2008).
- [13] O.S. Gorelkin, N.A. Chirkov, O.D. Kolesnik, and A.S. Dubrovin, Russian Journal of Physical Chemistry 46(3), 431 (1972).
- [14] S. Sato and O. J. Kleppa, Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy 13(2), 251 (1982).
- [15] M. Mihalkovic and M. Widom, Physical Review B. 70(14), 144107 (2004).
- [16] M.T. Clavagera-mora, M. D. Baro, S. Surinach, N. Clavaguera, Collogue de physique C4. 51(15), 49 (1990).
- [17] И.П. Базаров, Термодинамика (Высшая школа, Москва, 1991).
- [18] Л. Жирифалько, Статистическая физика твердого тела (Мир, Москва, 1975).
- [19] S. Raju, Arun Kumar Rai, B. Jeyaganesh, M. Vijayalakshmi, T. Jayakumar and Baldev Raj, Asian Nuclear Prospects 1 (2012).
- [20] T. Van Rompaey, K.C. Hari Kumar, P. Wollants, Journal of Alloys and Compound 334, 173 (2002).
- [21] М.И. Шапаронов, Введение в молекулярную теорию растворов (Государственное издательство технико-теоретической литературы, Москва, 1956).

N.Yu. Filonenko

Study of Thermodynamic Functions for Iron Monoboride FeB

Dnipropetrovsk State Medical Academy, Dzerzhinsky str., 9, Dnipropetrovsk, 49044 Ukraine

The thermodynamic quantities for iron monoboride FeB, such as entropy, enthalpy, heat capacity and their temperature dependence, are considered. It is shown, that accounting for contribution to the zeroth-order high-temperature expansion of thermodynamic potential for Fe-B binary alloy enables to describe forming monoboride FeB in more complete way from the viewpoint of thermodynamics.

Keywords: iron monoboride FeB, Gibbs energy, entropy, enthalpy, heat capacity.

Є.І. Бережанський, С.І. Нічкало, В.Ю. Єрохов, А.О. Дружинін

Нанотекстурування кремнію методом каталітичного хімічного травлення

Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013,
Україна, e-mail: druzh@polynet.lviv.ua

В даній статті розглянуто метод каталітичного хімічного травлення (MacEtch) як один з ефективних способів структурування кремнієвої поверхні з можливістю ефективного управління геометричними параметрами структур та їх розподілом на поверхні підкладки. Представлено технологію текстурування поверхні та отримано структуровані поверхні кремнію з регулярними та нерегулярними типами поверхонь. Дана технологія може бути застосована для нанотекстурування поверхонь кремнієвих фотоелектричних перетворювачів. Запропоновано модель фотоелектричного перетворювача з кратероподібною текстурою поверхні кремнієвої пластини з підвищеним ККД.

Ключові слова: кремнієві наноструктури, фотоелектричний перетворювач, каталітичне хімічне травлення.

Стаття поступила до редакції 11.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Контрольоване створення кремнієвих (Si) наноструктур є необхідною умовою для їх приладного застосування. У цьому зв'язку багато уваги приділено методу каталітичного хімічного травлення, або в англійській літературі – MacEtch (Metal-assisted chemical etching), як відносно простому і недорогому способу отримання різних наноструктур, зокрема, кремнієвих нанодотин [1-5], тривимірних наноструктур [6-9], пористого кремнію [10-14], з можливістю контролювання форми поперечного перерізу, діаметра, довжини, орієнтації та типу легування. Цей метод передбачає використання металу Au, Pt чи Ag як каталізатора, який осаджується на поверхню кремнієвої пластини у вигляді наночастинок або неперервної тонкої плівки, що підвищує локально розкладання кремнію у травнику – суміші плавикової кислоти (HF) та пероксиду водню (H_2O_2) [15]. Практично, усі етапи MacEtch можуть бути виконані в хімічній лабораторії без використання спеціального обладнання. Крім того, на відміну від методу ПРК (пара-рідина-кристал), MacEtch забезпечує контроль орієнтації Si наноструктур по відношенню до підкладки [16]. Як відомо, рідке травлення напівпровідників відбувається ізотропно, тобто рівномірно по глибині та в поперечному напрямку, що не підходить для виробництва структур з високим співвідношенням поверхні до об'єму. У цьому контексті метод MacEtch має ще одну перевагу – процес травлення

відбувається анізотропно. Залежно від концентрації H_2O_2 та HF можна отримувати різну морфологію поверхні Si пластини і у такий спосіб створювати текстуровані кремнієві структури, придатні для фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) у вигляді антивідбивного покриття. На даний час представлено низку моделей, які описують механізм процесу травлення методом MacEtch, однак актуальним завданням є встановлення природи даних процесів, визначення механізмів протікання реакцій та домінуючих чинників у даних механізмах, а також пошук способів модифікації методу для здешевлення та оптимізації технології текстурування поверхні.

Метою даної роботи є створення текстури кремнієвої пластини методом MacEtch для антивідбивних поверхонь фотоелектричних перетворювачів.

І. Методика експерименту

Для проведення експериментів використовували кремнієві пластини p-типу провідності з питомим опром 7 - 14 Ом·см і кристалографічною орієнтацією (100). Зразки попередньо знежирювали за допомогою ізопропілового спирту. Для отримання гідрофільних поверхонь кремнієвих пластин з метою досягнення максимальної сили зв'язку між атомами кремнію і молекулами розчину під час каталітичного травлення, застосовували процедуру хімічної очистки RCA-1, яка полягала в наступному: на

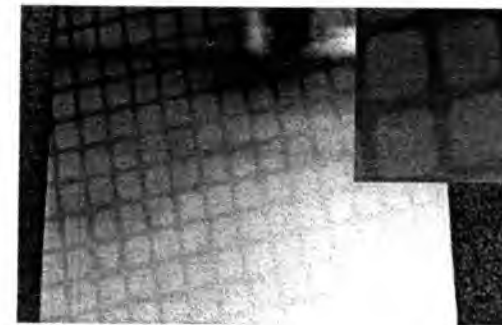


Рис. 1. Кремнієва підкладка з нанесеною плівкою золота через маску.

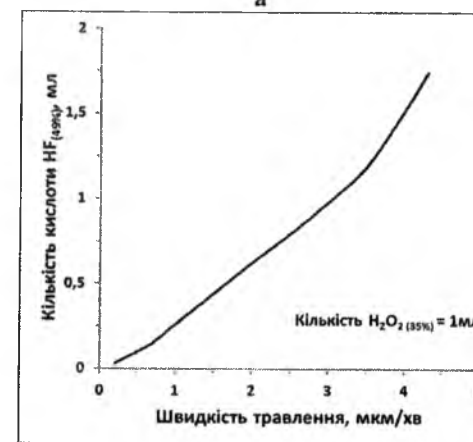
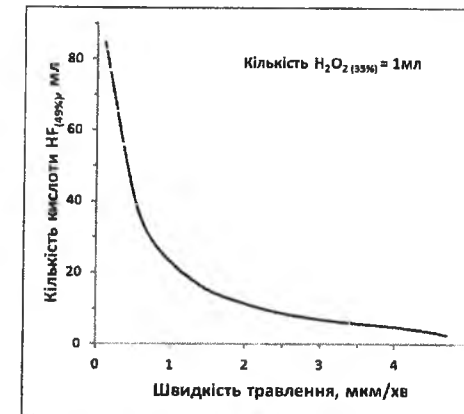


Рис. 2. Залежність швидкості травлення від кількості HF за сталої кількості H_2O_2 : а) для формування нанопористої поверхні; б) для формування мікропористої поверхні.

першому етапі зразки занурювали в суміш води, пероксиду водню та гідроксиду амонію $H_2O:H_2O_2$ (35%): NH_4OH (27%) у співвідношенні 5:1:1. Процес очищення в розчині відбувався за температури 75 °C впродовж 15 – 20 хвилин, після чого зразки охолоджували до кімнатної температури та промивали в дистильованій воді. Після цього зразки занурювали в плавикову кислоту для видалення шару оксиду кремнію.

Плівку Au осаджували через маску термічним випаровуванням за допомогою установки вакуумного розпилення (УВР-4). Товщину плівки визначали ваговим методом, вона становила ~ 50 нм. Маску

використовували з метою отримання регулярної текстури. На рис. 1 фотографія типової поверхні Si пластини після напилення.

Травником слугувала суміш HF (49%), H_2O_2 (35%) та H_2O . Згідно з [17] метод MacEtch може використовуватись для різної технологічної обробки робочої поверхні, зокрема полірування чи формування мікро- і нанопористої поверхонь, тому співвідношення компонентів розчину травника підбирали виходячи з експериментально отриманих залежностей швидкості травлення від кількості HF за сталої кількості H_2O_2 (рис. 2). Рис. 2,а відповідає режиму травлення для отримання нанопористої поверхні (вертикальне травлення домінує над горизонтальним), рис. 2,б – режиму травлення для отримання мікропористої поверхні (рівномірне травлення в усіх напрямках).

Середній час травлення складав 45 сек за кімнатної температури. Після травлення зразки кілька разів промивали у дистильованій воді та висушували.

Дослідження морфології поверхні Si пластини проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И.

ІІ. Результати та їх обговорення

На рис. 3 та рис. 4 представлено фотографії растрового мікроскопа пластини Si після травлення у травнику HF+ H_2O_2 . Як бачимо на рис. 3,а, травлення

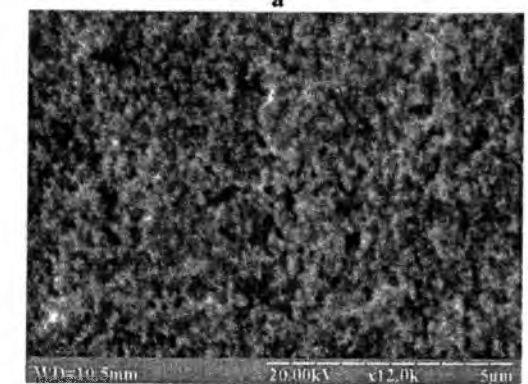
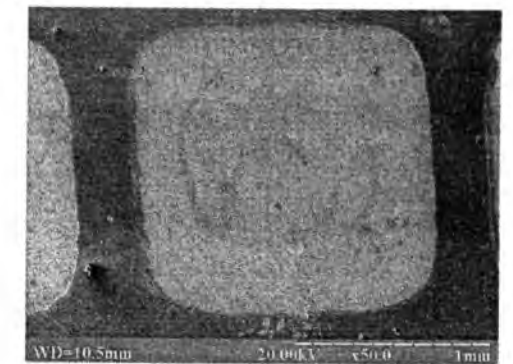


Рис. 3. Кремнієва підкладка після травлення у травнику HF+ H_2O_2 : а) фотографія "вікна" після травлення; б) збільшене зображення "вікна" (пориста структура).

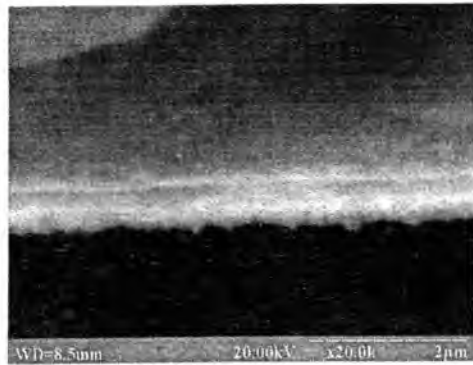


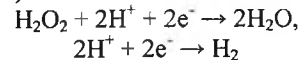
Рис. 4. Профіль кремнієвої підкладки після травлення у травнику HF+H₂O₂.

відбулося в тих місцях кремнієвої пластини, де було золото. Світла ділянка ("вікно"), з розміром приблизно 1 мм, на рис.3, а – це область, де була плівка Au (на рис. 3,б збільшене зображення "вікна"), відповідно, темна сіра область навколо "вікна" – ділянка кремнієвої пластини, де плівки Au не було.

Результати дослідження профілю пластини Si показали, що рівень заглиблення "вікна" становив ~ 480 нм (рис. 4).

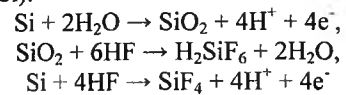
Згідно [17] такий процес травлення – це каталітичне перетворення вільної хімічної енергії в реактивну механічну силу, яке пояснюють наступним чином. Припускається, що поверхня золотої частинки, контактуючи з травником, слугує катодом [1, 10], який пришвидшує відновлення H₂O₂, поглинаючи H та електрони (e⁻). Такий процес відбувається за наступними хімічними реакціями:

Катод (Au):



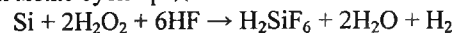
Поверхня золотої частинки, контактуючи з кремнієм, поводить себе як анод, що пришвидшує окиснення кремнію з утворенням H та (e⁻). Цей процес відбувається за такими реакціями:

Анод (Si):



Між анодом та катодом виникає різниця потенціалів, що спричиняє появу потоку електронів і, у такий спосіб, відбувається локальне протікання струму у напрямі – від катода до анода.

Загалом така спонтанна реакція генерування енергії може бути представлена так:



Отже, за цим механізмом процес травлення локалізований у ділянках, покритих золотом. Відтак, травлення кремнію під золотою частинкою приводить до її "занурення" у підкладку Si.

На рис. 5. представлено результати експериментів для маски меншого кроку (розмір "вікна" близько 50 мкм). У цьому разі отримано регулярні нанотекстуровані поверхні з нанопорами, розмір яких складав ~ 700 – 800 нм. Така текстура поверхні може мати застосування як антивідбивне

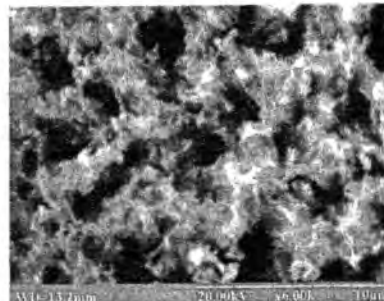
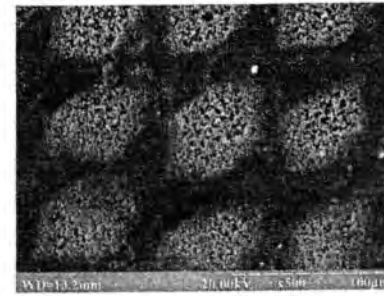
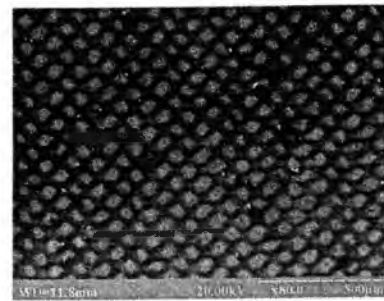


Рис. 5. Регулярні кремнієві стуктури з нанопорами.

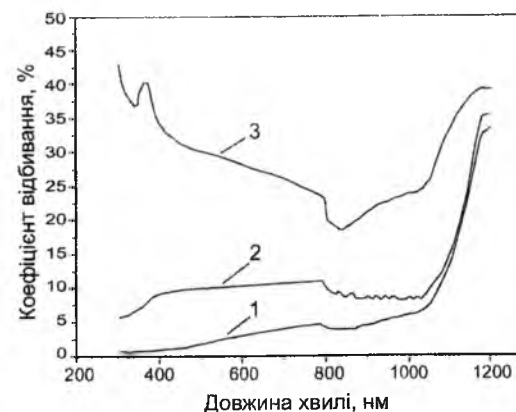


Рис. 6. Залежність коефіцієнта відбивання від довжини хвилі для текстурованих поверхонь пластини Si: 1 – масиви нанониток Si [19]; 2 – пористий Si; 3 – полірований Si.

покриття фотоелектричних перетворювачів [18], у мікроелектромеханічних системах [6-9] чи газових сенсорах [14].

На рис. 6 представлено оптичні характеристики різних текстур поверхні пластини Si, зокрема: масивів нанониток Si [19], пористого Si та полірованого монокристалічного Si. Як бачимо,

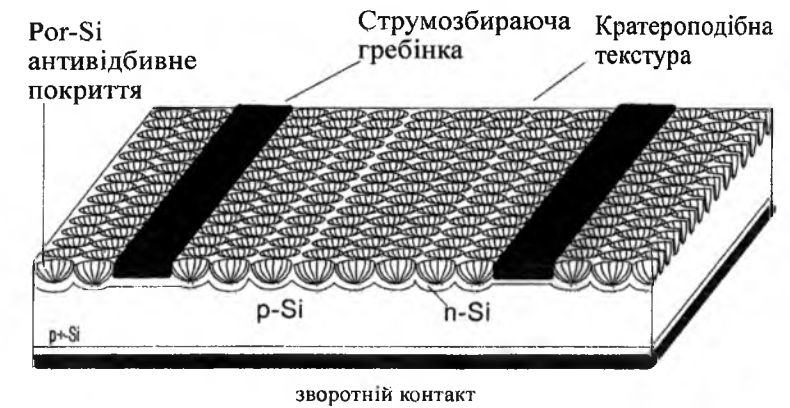


Рис. 7. Модель ФЕП з кратероподібною текстурою поверхні кремнієвої пластини.

текстурована поверхня з нанонитками Si має найнижчий коефіцієнт відбивання у спектральному діапазоні від 300 до 1000 нм з мінімальним значенням ~ 1,4 %. Низький коефіцієнт відбивання можна пояснити такими властивостями масивів нанониток Si: 1) надвеликою площею поверхні унаслідок високої концентрації нанониток; 2) субхвильовою структурою поверхні нанониток, яка може зменшувати відбивну здатність у широкому спектральному діапазоні.

На рис. 7 представлено модель ФЕП з кратероподібною текстурою поверхні, яку отримали методом MacEtch. Структура ФЕП складається з елементарних комірок, форма і розміри яких відіграють домінуючу роль. Геометричні розміри цих комірок оптимізують для мінімізації втрат на відбивання і максимального збільшення робочого спектрального діапазону. При використанні регулярної нанопористої текстури на поверхні кремнієвої пластини, створеної методом MacEtch, проходження світлових променів у тіло ФЕП суттєво підвищується. Як результат – збільшення енергії фотонів, яка потрапляє у область просторового заряду, створеного p-n-переходом, а також підвищення ККД.

Висновки

Показано, що метод каталітичного хімічного травлення (MacEtch) є ефективним і відносно недорогим способом текстурування кремнієвої поверхні з можливістю ефективного управління геометричними параметрами структур та їх розподілом на поверхні підкладки. Представлено технологію текстурування поверхні пластини Si, що дозволило отримати регулярні нанопоруваті кремнієві структури з низьким значенням коефіцієнта відбивання, які можуть бути використані як антивідбивні поверхні кремнієвих фотоелектричних перетворювачів. Запропоновано модель ФЕП з кратероподібною текстурою поверхні кремнієвої пластини з підвищеним ККД.

Березанський Є.І. - спірант 3-го року навчання кафедри напівпровідникової електроніки;
Нічкало С.І. - кандидат технічних наук, науковий співробітник кафедри напівпровідникової електроніки;
Єрохов В.Ю. - доктор технічних наук, доцент кафедри напівпровідникової електроніки;
Дружинін А.О. - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри напівпровідникової електроніки.

- [1] N.-B. Wong et al, J. Phys. Chem. C, 112, 4444 (2008).
- [2] X. Duan et al, Nano Lett., 9(12), 4539 (2009).
- [3] N. Geyer, Z. Huang et al, Nano Lett. 9(9), 3106 (2009).
- [4] N. Fang, P. Ferreira, X. Li et al, Nano Lett. 10, 1582 (2010).
- [5] W. Lee, U. Gösele et al, Nano Lett. 8 (9), 3046 (2008).
- [6] C. P. Wong et al, AscNano 3(12), 4033 (2009).
- [7] J. de Boor et al, Nanotechnology 21, 095302 (2010).
- [8] M. K. Dawood et al, Nanotechnology 21, 205305 (2010).
- [9] A. G. Fedorov et al, ACS Appl. Mater. Interfaces 2(4), 969 (2010).
- [10] X. Li and P. W. Bohn, Appl. Phys. Lett. 77(16), 2572 (2000).
- [11] S. Chattopadhyay and P. W. Bohn, J. Appl. Phys. 96(11), 6888 (2004).
- [12] J. Zhu et al, Chem. Mater. 21, 2721 (2009).
- [13] I. S. Chun, E. K. Chow, and X. Li, Appl. Phys. Lett. 92, 191113 (2008).
- [14] I. R. Iatsunskiy, Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature 6, 52 (2013).

- [15] Z. Huang, T. Shimizu, S. Senz et al, J. Phys. Chem. C 114, 10683 (2010).
 [16] Z. Huang, T. Shimizu, S. Senz et al, Nano Lett. 9, 2519 (2009).
 [17] C. Chartier, S. Bastide, C. Levy-Clement, Electrochimica Acta 53, 5509 (2008).
 [18] R. Chaoui, B. Mahmoudi, Y. Si Ahmed, Phys.Stat.Sol. (a) 205(7), 1724 (2008).
 [19] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.N. Khoverko, S.I. Nichkalo, Ye.I. Berezhanskii, Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature 5, 11 (2011).

УДК 544.228

ISSN 1729-4428

Ye.I. Berezhanskiy, S.I. Nichkalo, V.Yu. Yerokhov, A.A. Druzhinin
Nanotexturing of Silicon by Metal-Assisted Chemical Etching

Lviv Polytechnic National University, S. Bandera Str., 12, Lviv, 79013, Ukraine, e-mail: druzh@polynet.lviv.ua

This paper describes the method of metal assisted chemical etching (MacEtch) as an efficient approach for structuring the silicon surface with the ability to manage effectively the geometric parameters of the structures and their distribution on the surface of substrate. The surface texturing technology was presented and the structured silicon surfaces with regular and irregular types of surfaces have been obtained. This technology can be used for nanotexturing of the surface of silicon photovoltaic converters. The model of photovoltaic converter based on the crater-textured silicon surface with high efficiency was presented.

Keywords: silicon nanostructures, photoelectric converter, metal-assisted chemical etching.

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, У.Л. Куш

**Розв'язок прикладних проблем комплексних сполук із
центральними атомами d-первнів у октаедричному оточенні
лігандів на основі теорії кристалічного поля**

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,
м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: tatar_ch@inbox.ru

Описано застосування теорії кристалічного поля до комплексних сполук d-первнів у октаедричному оточенні лігандів. Поле лігандів викликає розщеплення d-орбіталей, яке характеризується енергією розщеплення Δ_d . Наведено спектроскопічний ряд лігандів та приклади високоспінових і низькоспінових комплексних сполук залежно від сили електростатичного кристалічного поля. Описано спотворені октаедричні комплекси із ефектом Яна-Теллера. У залежності від електронної структури центрального йону і положення ліганду в спектроскопічному ряду показано розрахунок зменшення енергії у результаті утворення комплексу, який називають енергією стабілізації кристалічним полем (ЕСКП). Наведено розподіл електронів на орбіталях e_g та t_{2g} комплексуютьовачів з різними електронними конфігураціями (від d^1 до d^{10}), приклади комплексуютьовачів, значення енергій орбіталей та енергій стабілізації кристалічним полем для високоспінових та низькоспінових октаедричних комплексів.

Ключові слова: кристалічне поле, ліганд, енергія розщеплення, центральний атом, d-орбіталь, спектроскопічний ряд, тетраедричний комплекс, октаедричний комплекс, низькоспіновий комплекс, високоспіновий комплекс.

Стаття поступила до редакції 23.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Теорія кристалічного поля (ТКП) відноситься до квантової теорії, яка розглядає хімічний зв'язок у комплексних сполуках з позицій електростатичної взаємодії (йонного зв'язку) між комплексуютьовачем і лігандом. У цій теорії враховується вплив електростатичного поля лігандів на енергетичний стан електронів комплексуютьовача. Найкраще цю теорію застосовувати до сполук d-первнів, оскільки вона є найбільш простою і дозволяє пояснити парамагнітні властивості комплексів перехідних металів, магнітний момент яких зв'язаний з неспареними електронами на розщепленому в кристалічному полі d-підрівні, та оптичні властивості, які пов'язані з тим, що лінії у спектрах поглинання зумовлені електронними переходами [1-3].

Теорія кристалічного поля прийшла на зміну теорії валентних зв'язків у 40-х роках ХХ століття, хоча була розроблена американським фізиком Хансом Бете ще у 1929 р. та пізніше доповнена Дж. Ван-Флеком, Х. Хартманом, К. Бальхаузенем, Л. Оргелом та іншими вченими. Спочатку ТКП була прикладена для пояснення властивостей кристалічних речовин, тому й отримала таку назву.

Однак, вона виявилася придатною і для будь-яких систем з геометрично правильно розміщеними частинками, які електростатично взаємодіють між собою [4-6].

У ТКП передбачається, що електрони лігандів не беруть участі в утворенні ковалентного зв'язку з d-орбіталями, а взаємодія між центральним йоном і лігандами вважається чисто йонною. У цьому підході модель вибрана така, що розмір і електронна будова лігандів не беруться до уваги, а ліганди розглядаються як точкові негативні заряди або диполі, які розміщені у просторі так, щоби мінімально відштовхуватися від центрального атома. На відміну від теорії валентних зв'язків, у ТКП прийнято, що електронні орбіталі центрального атома відштовхуються від негативних зарядів ліганду і розміщуються у просторі так, щоби їх взаємодія була мінімальною.

Основний квантово-механічний ефект дії електростатичного поля лігандів на катіон перехідного металу з частково заповненими d-, f-рівнями – ефект Штарка, який полягає в розщепленні атомних термів. Розщеплення характеризується кількістю утворених рівнів (термів) і відстанями між ними (величинами розщеплення). Ці характеристики залежать як від властивостей центрального атома, так

і від параметрів електростатичного поля лігандів.

До властивостей йону перехідного металу, які визначають різновид розщеплення, належать: порядковий номер, заряд і електронна конфігурація (кількість d- чи f-електронів). Параметрами електростатичного поля лігандів, які визначають різновид розщеплення, виступають: заряд чи величина дипольних моментів, координаційне число і симетрія дипольного поліедра. Останні два параметри визначаються як властивостями лігандів, так і властивостями центрального атома.

За допомогою ТКП можна пояснювати спектроскопічні та магнітні властивості комплексних сполук, а також прогнозувати ці властивості: якщо d-орбіталі комплексоутворювача повністю заповнені електронами і перехід електронів у межах одного d-підрівня неможливий, то такі комплекси безбарвні та діамантні, наприклад, комплекси Купруму(I), Цинку(II), Аргентуму(I) [1, 5, 7].

Мета даного дослідження полягала в тому, щоби описати можливість теорії кристалічного поля по відношенню до комплексних сполук із центральними атомами d-первнів у октаедричному оточенні лігандів, розглянути зміну енергії п'яти вироджених d-орбіталей в оточенні точкових зарядів лігандів в залежності від значення енергії розщеплення, пояснити утворення геометрично деформованих октаедричних комплексів з ефектом Яна-Теллера та навести значення і приклади розрахунку енергії стабілізації кристалічним полем для низькоспінових та високоспінових октаедричних комплексів.

I. Розщеплення у кристалічному електростатичному полі

Відомо, що вільний йон металу-комплексоутворювача складається з позитивно

зарядженого ядра, яке оточене негативно зарядженими електронами. І хоча між йоном металу і лігандами існує електростатична притягальна сила, по мірі зближення лігандів і йону d-первня електрони d-орбіталей будуть відштовхуватися точковими зарядами (лігандами). Це створює дестабілізуючу дію на електрони металу. Валентні електрони йонів d-первнів першого перехідного ряду займають 3d-атомні орбіталі. Якщо електростатичне кристалічне поле було б сферичне, то всі 3d-електрони йону металу дестабілізувалися би у рівній мірі. Якщо ж поле октаедричне, то спостерігається розщеплення у кристалічному полі рівнів енергій d-орбіталей, яке зображено на рис. 1 [8].

У міру наближення ліганду до йону металу, електрони ліганду стають ближче до одних d-орбіталей, ніж до інших, викликаючи втрату виродженості. Електрони d-орбіталей і лігандів відштовхуються один від одного як заряди з однаковими знаками. Таким чином, енергія тих d-електронів, які розташовані близько до лігандів, стає вищою, ніж тих, які віддалені від лігандів, що призводить до розщеплення рівнів енергії d-орбіталей. Різниця в енергіях орбіталей після розщеплення носить назву енергії розщеплення d-орбіталей кристалічним полем (Δ) (далі – енергія розщеплення). Вона виражається в одиницях Dq (міра сили електростатичного кристалічного поля), причому $\Delta E = E_1 - E_2 = 10Dq = \Delta$.

Значення Δ зазвичай визначають спектроскопічним шляхом і вимірюють в см^{-1} . Величина енергії розщеплення визначає властивості комплексних сполук та залежить від наступних чинників [4, 9]:

- *ступеня оксидації металу-комплексоутворювача*: чим вищий ступінь оксидації, тим сильніша електростатична взаємодія з лігандами і тим вища енергія розщеплення; при збільшенні

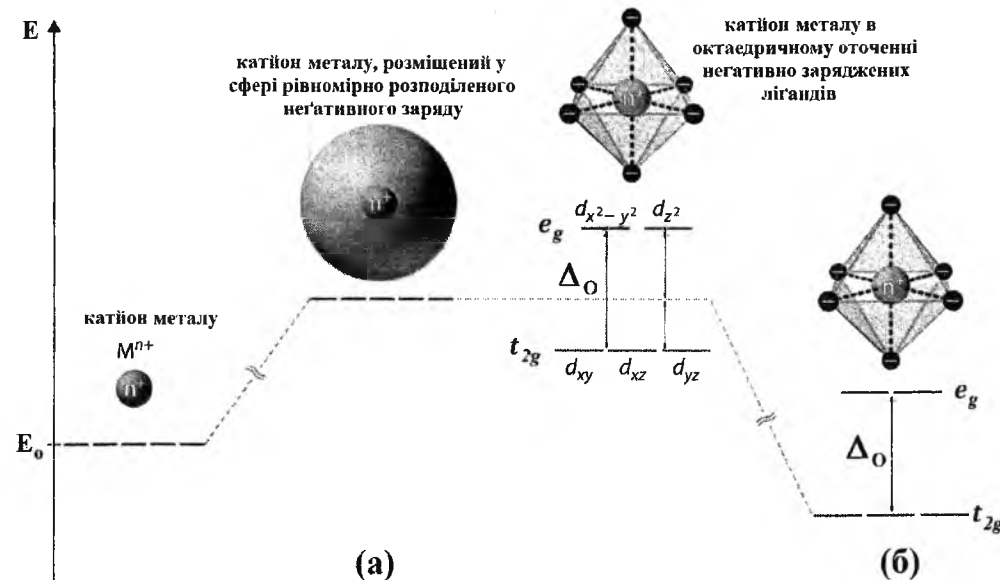


Рис. 1. Зміна енергії електронів, які займають 3d-атомні орбіталі йону металу, коли йон металу опиняється у сферичному (а) та октаедричному (б) електростатичних кристалічних полях

заряду від +2 до +3 для більшості 3d-первнів енергія розщеплення зростає приблизно у 1,5 рази;

- *розташування лігандів у просторі навколо йону металу та їх числа*;

- *природи лігандів, які оточують йони металу*: чим сильніший ефект від лігандів, тим більша різниця між високим і низьким рівнем енергії; у спектроскопічному ряді лігандів Δ зростає зліва направо;

- *електронної будови центрального йону*: енергія розщеплення у комплексах 4d-первнів приблизно на 50%, а в комплексах 5d-первнів приблизно на 75% вища, ніж у відповідних комплексах 3d-первнів. Це пояснюється різною протяжністю орбіталей у просторі;

- *зростає вниз за групою*.

Комплекси йонів металів з координаційними числами (к.ч.) 4 та 6 є найбільш важливим класом комплексів [10]. Вони включають в себе переважно більшість комплексів, які існують в розчині і майже всі біологічно важливі комплекси. К.ч. = 4 зустрічається для величезного числа сполук. Тетраедричні комплекси із просторовою групою симетрії T_d (рис. 2, а) утворюються тоді, коли центральний атом невеликий, а ліганди – великі (наприклад, Cl^- , Br^- , I^-).

Інший тип чотирикоординованого комплексу, коли чотири ліганди оточують центральний метал в плоскочватратному розташуванні; в цьому випадку вони описуються просторовою групою симетрії D_{4h} (рис. 2, б).

Шестикоординовані комплекси є найбільш поширеним розташування для комплексів металів і знайдені для координаційних сполук s-, p-, d-, і f-металів. Майже всі шестикоординовані комплекси із просторовою групою симетрії O_h восьмигранні, якщо розглядати ліганди як точки (рис. 2, в).

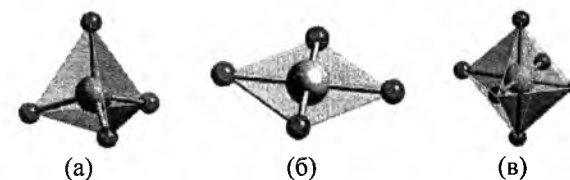


Рис. 2. Тетраедричний (T_d) (а), плоскочватратний (D_{4h}) (б) та октаедричний (O_h) (в) комплекси

II. Октаедричні комплекси

Правдиву октаедричну будову мають такі комплекси, у яких d-орбіталі йона-комплексоутворювача симетрично заповнені відносно октаедричного поля лігандів, оскільки всі шість лігандів відштовхуються з однаковою електростатичною силою. Симетричними конфігураціями є:

- d^0 (наприклад, Ti^{4+} у $[\text{TiF}_6]^{2-}$);
- d^3 (наприклад, Cr^{3+} у $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3-}$);
- $(t_{2g})^3(e_g)^2$ – високоспінова конфігурація d^5 (наприклад, Mn^{2+} у $[\text{MnF}_6]^{4-}$ і Fe^{3+} у $[\text{FeF}_6]^{3-}$);

- $(t_{2g})^6(e_g)^0$ – низькоспінова конфігурація d^6 (наприклад, Fe^{2+} у $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ і Co^{3+} у $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$).

При утворенні октаедричного комплексу d-орбіталі по різному взаємодіють з лігандами (рис. 3) [11].

Орбіталі d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$ (рис. 3) направлені вздовж осей координат і найсильніше відштовхуються від лігандів, що спричиняє підвищення їх енергії. Ці дві орбіталі отримали назву e_g -орбіталей*. Решта три d-орбіталі, які орієнтовані між осями координат, менше взаємодіють з лігандами, електрони, які на них розташовані, є більш стійкими і енергія цих трьох орбіталей понижена. Ці орбіталі називають t_{2g} -орбіталами.

Таким чином, у результаті взаємодії d-орбіталей комплексоутворювача з лігандами відбувається їх енергетичне розщеплення в кристалічному електростатичному полі. Енергію розщеплення (параметр розщеплення) октаедричного комплексу позначимо Δ_o і дамо їй оцінку шляхом вимірювання енергії, яка поглинається під час збудження одного електрону при переході з рівня t_{2g} на рівень e_g . Перший набір d-орбіталей йону металу – t_{2g} – є *трикратно виродженим* і складається з орбіталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , а другий – e_g – *двократно вироджений* і складається з орбіталей $d_{x^2-y^2}$ та d_{z^2} . Різницю енергій між орбіталами e_g та t_{2g} позначимо Δ_o (вимовляється «дельта октаедричне») [12]. Співвідношення між параметрами розщеплення наведено на рис. 4.



Рис. 4. Схема розщеплення d-підрівня в октаедричних комплексах.

III. Ліганди сильного та слабого поля. Спектрохімічний ряд

Від величини енергії розщеплення залежить більшість властивостей комплексів. Якщо ця енергія невелика, як наприклад, у комплексі $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, то розподіл п'яти d-електронів Mn^{2+} за орбіталами t_{2g} і e_g здійснюється за правилом Гунда. Справа в тому, що спарювання електронів потребує витрат енергії, оскільки воно призводить до збільшення сил відштовхування між електронами, які знаходяться на одній орбіталі. Тому, якщо енергія розщеплення (Δ) менша за енергію спарювання, то заповнення орбіталей відбувається за правилом Гунда, оскільки при цьому досягається зменшення енергії (енергія

* Індекс g (gerade нім. «парний»); символ g означає центральносиметричне розташування лігандів. Термін «gerade» описує поведінку хвильової функції під час операції інверсії. Слід зазначити, що в іноземній літературі орбіталі позначають t_{2g} і e_g , але в українській науковій літературі орбіталі позначають d_e і d_g відповідно.

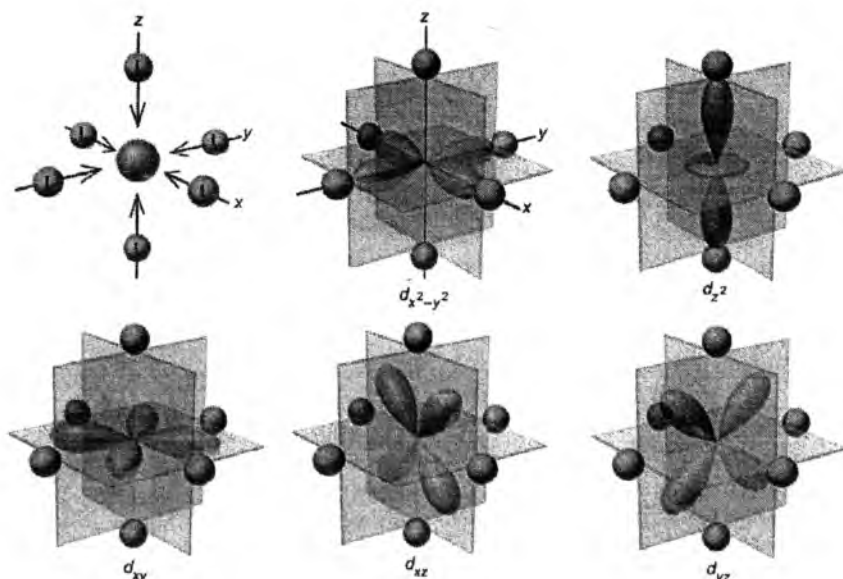


Рис. 3. П'ять d-орбіталей в октаедричному електростатичному полі лігандів (розташування ліганда впливає на електростатичну силу відштовхування електронів на п'яти d-орбіталях металу; йон металу оточений лігандами вздовж трьох осей октаедра).

Спектрохімічний ряд лігандів

Ліганди сильного кристалічного поля	CO, CN ⁻
Ліганди середнього кристалічного поля	(H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) > NH ₃ > NCS > H ₂ O
Ліганди слабого кристалічного поля	O ²⁻ > C ₂ H ₄ ²⁻ > OH ⁻ > F ⁻ > Cl ⁻ > SCN ⁻ > S ²⁻ > Br ⁻ > I ⁻

Таблиця 1

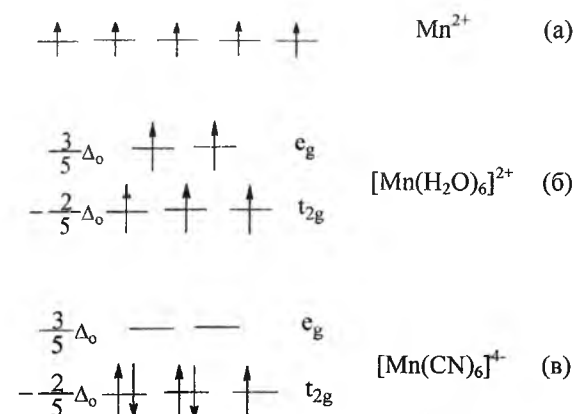


Рис. 5. Схема розташування d-електронів для вільного йону Mn²⁺ (а) та йону Mn²⁺ у слабкому (б) та сильному (в) електростатичних полях лігандів.

розщеплення і енергія спарювання додатні, тому здійснюється процес, який потребує менших витрат енергії). Якщо енергія розщеплення більша за енергію спарювання електронів, то електрони спочатку повністю заповнюють t_{2g}-орбіталі, утворюючи електронні пари, а потім відбувається заповнення вищих за енергією e_g-орбіталей. Відповідно у цьому випадку орбіталі t_{2g} і e_g поведуть себе як незалежні енергетичні рівні, в кожному з яких виконується правило Гунда. Прикладом може слугувати комплекс [Mn(CN)₆]⁴⁻. У першому випадку комплекс називається високоспіновим, а у другому – низькоспіновим. До такого ж висновку приходять

теорія валентних зв'язків, але на іншій основі – гібридизації орбіталей комплексоутворювача (рис. 5) [12].

У високоспіновому комплексі [Mn(H₂O)₆]²⁺ (рис. 5,б) d-електрони розміщуються по всіх п'яти орбіталях і залишається п'ять неспарених спінів. Група CN⁻ викликає настільки велике розщеплення d-рівнів електростатичним кристалічним полем, що електронам легше розміститися у спін-спареному стані на трьох нижніх орбіталях. За [11] у низькоспіновому комплексі [Mn(CN)₆]⁴⁻ (рис. 5,в) немає неспарених електронів.

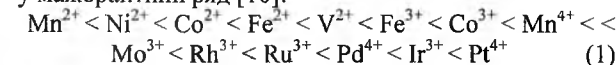
Для йонів металів з такими конфігураціями електрони можуть розташовуватися на п'яти d-орбіталях двома способами, тобто утворювати високоспіновий або низькоспіновий комплекс. Розглянемо конфігурацію d⁴. Якщо значення Δ₀ відносно невелике то високоспінова конфігурація t_{2g}³e_g¹ може виявитися більш енергетично вигідною, ніж низькоспінова конфігурація t_{2g}⁴, у якій існує значне електростатичне відштовхування між спареними електронами однієї і тієї ж t_{2g}-орбіталі. Яку конфігурацію прийме йон металу (високо- чи низькоспінову) залежить від відносних значень енергії спарювання спінів електронів і енергії розщеплення (Δ₀).

Теорія кристалічного поля дає можливість величину енергії розщеплення пояснити силою лігандів, тобто силою їх електростатичного поля, і дозволяє розмістити їх за зменшенням цього параметра у мінорантний ряд, який носить назву спектрохімічного ряду лігандів (табл. 1).

Ліганди сильного кристалічного поля викликають сильніше розщеплення орбіталей і сприяють утворенню низькоспінової електронної конфігурації, а ліганди слабого поля відповідно – високоспінової електронної конфігурації. Але варто зазначити, що точно передбачити, яка конфігурація спостерігатиметься на практиці, неможливо [12].

Важливим наслідком цього є висновок про енергетичну вигідність розщеплення: один d-електрон дає вигоду 0,4Δ_{окт}, два d-електрони – 2·0,4Δ_{окт}, три d-електрони – 3·0,4Δ_{окт}. Якщо d-електронів є більше, то необхідно враховувати, що дана комплексна сполука високоспінова чи низькоспінова, оскільки поява кожного d-електрона на e_g-орбіталях зменшує вигоду в енергії на 0,6Δ_{окт}. Якщо параметр розщеплення великий, то максимально можлива кількість d-електронів буде заповнювати t_{2g}-орбіталі, що буде найбільш енергетично вигідно.

Величини Δ_{окт} закономірно залежать від природи йону металу і в загальному випадку не можна казати, що конкретний ліганд має сильне чи слабе поле, не розглядаючи йон металу. Зокрема, Δ_{окт} зростає із зростанням ступеня окисації, а також Δ_{окт} зростає вниз по групі Періодичної системи першнів. Зміни, які відбуваються із збільшенням ступеня окисації центрального йона, відображають менший розмір йонів із вищим ступенем окисації і відповідно меншу відстань метал-ліганд. Другий чинник свідчить про кращу взаємодію між металом і лігандами у випадку великих за розмірами 4d- і 5d-орбіталей порівняно з компактними 3d-орбіталями. Спектрохімічний ряд для йонів металів можна звести у мажорантний ряд [10]:



IV. Ефект Яна-Теллера. Внутрішня асиметрія

Існує немало сполук з геометрично

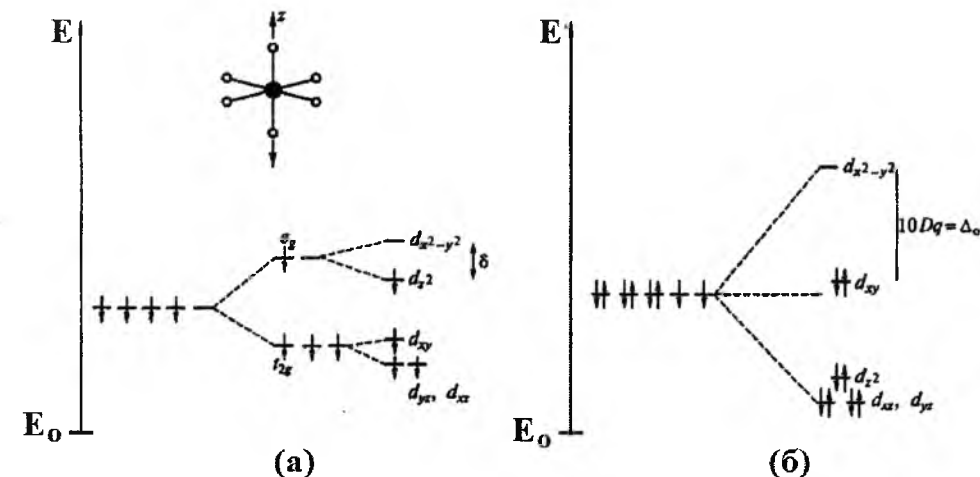


Рис. 6. Схема електронної будови комплексів з ефектом Яна-Теллера на прикладі [Cr(H₂O)₆]²⁺ (а) і плоскоквадратного [Ni(CN)₄]²⁻ (б)

деформованою октаедричною структурою, а також з координаційними числами 5, 7 та іншими. Значна деформація правильної октаедричної структури спостерігається для комплексів з конфігурацією t_{2g}³e_g¹ (Cr²⁺, Mn³⁺) і t_{2g}⁶e_g³ (Cu²⁺, Ag²⁺). Це зумовлено різною довжиною зв'язку між центральним йоном і лігандами та потовщенням чи роздвоєнням ліній у спектрах поглинання.

У таких випадках на вироджених e_g-орбіталях розташовується непарна кількість електронів, які можуть розміщуватися на d_z² чи на d_x²-y² орбіталях. Відповідно до теореми Яна-Теллера: якщо одному стану системи відповідає кілька еквівалентних орбітально вироджених енергетичних рівнів, то геометрична деформація системи повинне зняти орбітальне виродження і понизити загальну енергію системи.

На рис. 6 [4] показано, що під час збільшення відстані до лігандів, які знаходяться на осі z, енергії орбіталей d_x²-y² і d_{xy} підвищуються, а d_z², d_{yz} і d_{xz} – понижуються.

У такому випадку загальна енергія системи, наприклад, йону [Cr(H₂O)₆]²⁺ з конфігурацією t_{2g}³e_g¹ понижується на величину 1/2δ, яку називають енергією стабілізації Яна-Теллера.

Ефект Яна-Теллера проявляється і у комплексах з конфігурацією t_{2g}¹e_g⁰ (Ti³⁺), що відображається на характері спектру (потовщення ліній). У випадку Cu²⁺ геометрична деформація значна і збільшення електростатичної сили поля ліганда призводить до утворення квадратних комплексів [Cu(CN)₄]²⁻. Квадратна координація найбільш вигідна для центральних йонів з електронною конфігурацією d⁸ за великих значень Δ, наприклад, для Ni²⁺ в йоні [Ni(CN)₄]²⁻, а також для більшості комплексів Pd²⁺, Pt²⁺, Au³⁺. Різниця у рівнях d_x²-y² і d_{xy} у квадратному комплексі дорівнює 10Dq і у випадку сильного поля вигоду в енергії для йонів з конфігурацією d⁸ максимальний [2, 4].

Ефект Яна-Теллера зазвичай передбачається, коли вироджена орбіталь нерівномірно зайнята

Таблиця 2

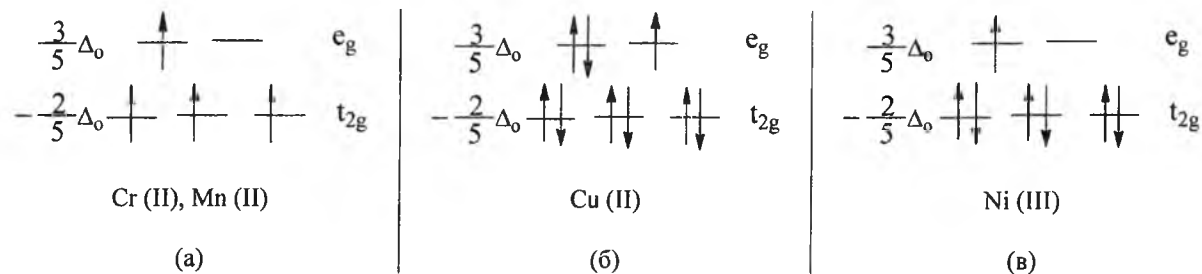


Рис. 7. Приклади сполук, для яких спостерігається ефект Яна-Теллера: (а) – високоспінова конфігурація d^4 , (б) – конфігурація d^9 , (в) – низькоспінова конфігурація d^7

електронами. Приклади сполук, для яких спостерігається ефект Яна-Теллера, приведені на рис. 7.

Геометрична деформація Яна-Теллера також повинна відбиватися на конфігурації d^1 . Але у цьому випадку заповненою є орбіталь t_{2g} , наприклад d_{xy} , що відштовхує ліганди на осях x і y дещо сильніше, ніж вздовж осі z . Сила відштовхування зазвичай викликає недостатню деформацію для отримання значного ефекту. Такі йони як TiF_6^{3-} чи $MoCl_6^-$ є прикладом значного відхилення від октаедричної симетрії.

V. Енергія стабілізації електро-статичним кристалічним полем

У залежності від електронної структури центрального йону і положення ліганду в спектрохімічному ряду у результаті утворення комплексу досягається вииграш енергії, який називають енергією стабілізації кристалічним полем (ЕСКП). Стабілізація кристалічним полем досягається у результаті розміщення електронів центрального атома на найнижчих енергетичних підрівнях даного рівня, який розщепився під дією лігандів тої чи іншої симетрії.

Розщеплення d -орбіталей підпорядковується закону збереження центра мас: сума добутку енергії орбіталей після розщеплення на кратність їх виродження повинна дорівнювати добутку енергії орбіталей до розщеплення на кратність їх виродження. Наприклад, для октаедричного комплексу маємо

$$3E_1 + 2E_2 = 5E_0, \quad (2)$$

де E_1 – енергія орбіталей t_{2g} ; E_2 – енергія орбіталей e_g ; E_0 – енергія вихідних d -орбіталей.

Оскільки $E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \Delta_0$, то можна обчислити зміну енергії орбіталей e_g і t_{2g} у процесі розщеплення. За означенням енергії розщеплення Δ , як різниці енергій двох нових підрівнів t_{2g} і e_g , отримуємо:

$$E_2 - E_1 = \Delta_0 \quad (3)$$

Розміщення двох нових енергетичних підрівнів t_{2g} і e_g відносно до вихідних орбіталей на енергетичній діаграмі несиметричне, тому:

$$(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1) \quad (4)$$

Квантово-механічна теорія вимагає, щоб, при повному заселенні нових енергетичних рівнів електронами, загальна енергія залишалася

незмінною, тобто рівною E_0 , тому повинна виконуватися рівність:

$$4(E_2 - E_0) = 6(E_0 - E_1), \quad (5)$$

де 4 і 6 – максимальне число електронів на атомних орбіталях e_g і t_{2g} .

З рівності (5) випливає:

$$\frac{E_2 - E_0}{E_0 - E_1} = \frac{3}{2} \quad (6)$$

$$\frac{E_2 - E_1}{E_0 - E_1} = \frac{5}{2} \quad (7)$$

$$\frac{\Delta_0}{E_0 - E_1} = \frac{5}{2} \quad (8)$$

З формули (8) випливає:

$$(E_0 - E_1) = \frac{2}{5} \Delta_0 \quad (9)$$

За (9) розміщення кожного з шести максимально можливих електронів на t_{2g} -орбіталі викликає зменшення енергії на $\frac{2}{5} \Delta_0$. І навпаки, розміщення

кожного електрона з чотирьох можливих на e_g -орбіталі викликає збільшення (витрату) енергії на $\frac{3}{5} \Delta_0$. Якщо заселити електронами орбіталі t_{2g} і e_g повністю, то ніякого вииграшу енергії не буде (як не буде і додаткової витрати енергії), тобто:

$$4 \cdot \frac{3}{5} \Delta_0 - 6 \cdot \frac{2}{5} \Delta_0 = 0 \quad (10)$$

Але якщо вихідні d -орбіталі заселені тільки частково і містять від 1 до 6 електронів, які розміщуються тільки на орбіталях t_{2g} , то ми отримуємо значний вииграш в енергії.

Вииграш енергії за рахунок переважного заселення електронами орбіталей t_{2g} називають енергією стабілізації кристалічним полем (ЕСКП) лігандів. Підсумувавши, отримуємо:

$$E_{e_g} - E_0 = 0,6 \Delta_0, \quad (11)$$

$$E_{t_{2g}} - E_0 = 0,4 \Delta_0 \quad (12)$$

Оскільки існують три орбіталі t_{2g} і дві орбіталі e_g , які розміщені відповідно на $\frac{2}{5} \Delta_0$ нижче середньої енергії та на $\frac{3}{5} \Delta_0$ вище середньої енергії, то, по відношенню до середньої енергії, енергія орбіталей

Низькоспінові октаедричні комплекси (сильне поле лігандів)

Електронна конфігурація	Комплексоутворювач	Розподіл електронів за орбіталями	Добуток (кількості електронів на енергію)	ЕСКП
0	—	$\frac{3}{5} \Delta_0$ — — — e_g $-\frac{2}{5} \Delta_0$ — — — t_{2g}	0 0	0
d^1	Ti^{3+}	$\frac{3}{5} \Delta_0$ — — — e_g $-\frac{2}{5} \Delta_0$ ↑ — — — t_{2g}	0 $-1 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{2}{5} \Delta_0$
d^2	Ti^{2+}, V^{3+}	$\frac{3}{5} \Delta_0$ — — — e_g $-\frac{2}{5} \Delta_0$ ↑ ↑ — — t_{2g}	0 $-2 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{4}{5} \Delta_0$
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}	$\frac{3}{5} \Delta_0$ — — — e_g $-\frac{2}{5} \Delta_0$ ↑ ↑ ↑ — t_{2g}	0 $-3 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{6}{5} \Delta_0$
d^4	Mn^{3+}, Re^{3+}	$\frac{3}{5} \Delta_0$ — — — e_g $-\frac{2}{5} \Delta_0$ ↑↓ ↑ ↑ — t_{2g}	0 $-4 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{8}{5} \Delta_0$
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	$\frac{3}{5} \Delta_0$ — — — e_g $-\frac{2}{5} \Delta_0$ ↑↓ ↑↓ ↑ — t_{2g}	0 $-5 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{10}{5} \Delta_0$
d^6	Fe^{2+}, Pd^{4+}	$\frac{3}{5} \Delta_0$ — — — e_g $-\frac{2}{5} \Delta_0$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ — t_{2g}	0 $-6 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{12}{5} \Delta_0$
d^7	Co^{2+}, Rh^{2+}	$\frac{3}{5} \Delta_0$ ↑ — — — e_g $-\frac{2}{5} \Delta_0$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ — t_{2g}	$1 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{9}{5} \Delta_0$
d^8	Ni^{2+}, Pt^{2+}	$\frac{3}{5} \Delta_0$ ↑ ↑ — — — e_g $-\frac{2}{5} \Delta_0$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ — t_{2g}	$2 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{6}{5} \Delta_0$
d^9	Cu^{2+}	$\frac{3}{5} \Delta_0$ ↑↓ ↑ — — — e_g $-\frac{2}{5} \Delta_0$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ — t_{2g}	$3 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{3}{5} \Delta_0$
d^{10}	Zn^{2+}, Ag^{+}	$\frac{3}{5} \Delta_0$ ↑↓ ↑↓ — — — e_g $-\frac{2}{5} \Delta_0$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ — t_{2g}	$4 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	0

Таблиця 3

Високоспінові октаедричні комплекси (слабке поле лігандів)				
Електронна конфігурація	Комплексоутворювач	Розподіл електронів за орбіталями	Добуток (кількості електронів на енергію)	ЕСКП
0	—	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ — — — e_g $-\frac{2}{5}\Delta_o$ — — — — t_{2g}	0 0	0
d^1	Ti^{3+}	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ — — — e_g $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑ — — — t_{2g}	0 $-1 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{2}{5}\Delta_o$
d^2	Ti^{2+}, V^{3+}	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ — — — e_g $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ — — t_{2g}	0 $-2 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{4}{5}\Delta_o$
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ — — — e_g $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ ↑ — t_{2g}	0 $-3 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{6}{5}\Delta_o$
d^4	Mn^{3+}, Re^{3+}	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑ — — — e_g $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ ↑ — t_{2g}	$1 \times \frac{3}{5}$ $-3 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{3}{5}\Delta_o$
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑ — — — e_g $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑ ↑ ↑ — t_{2g}	$2 \times \frac{3}{5}$ $-3 \times \frac{2}{5}$	0
d^6	Fe^{2+}, Pd^{4+}	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑ — — — e_g $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↑ ↑ — — t_{2g}	$2 \times \frac{3}{5}$ $-4 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{2}{5}\Delta_o$
d^7	Co^{2+}, Rh^{2+}	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑ — — — e_g $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↑ ↑↑ — — t_{2g}	$2 \times \frac{3}{5}$ $-5 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{4}{5}\Delta_o$
d^8	Ni^{2+}, Pt^{2+}	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑ — — — e_g $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↑ ↑↑ ↑↑ t_{2g}	$2 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{6}{5}\Delta_o$
d^9	Cu^{2+}	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑↑ — — — e_g $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↑ ↑↑ ↑↑ t_{2g}	$3 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	$-\frac{3}{5}\Delta_o$
d^{10}	Zn^{2+}, Ag^+	$-\frac{3}{5}\Delta_o$ ↑↑ ↑↑ — — e_g $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ↑↑ ↑↑ ↑↑ t_{2g}	$4 \times \frac{3}{5}$ $-6 \times \frac{2}{5}$	0

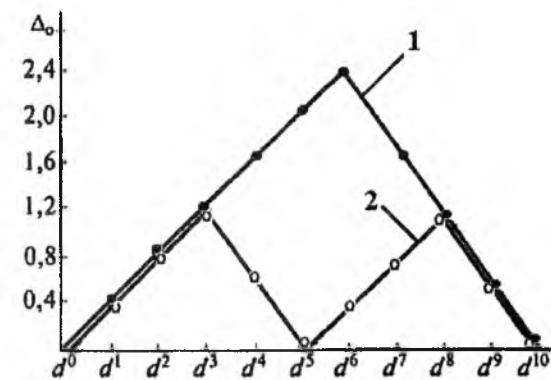


Рис. 8. Залежність ЕСКП від електронної конфігурації центрального йону: 1 – сильне октаедричне поле (без урахування енергії спарювання); 2 – слабке октаедричне поле.

t_{2g} складає $-0,4\Delta_o$, а e_g орбіталей складає $+0,6\Delta_o$. Таким чином, загальна енергія електронної конфігурації $t_{2g}^x e_g^y$ відносно середньої енергії орбіталей, яка і є ЕСКП, складає:

$$\text{ЕСКП} = (-0,4x + 0,6y) \cdot \Delta_o \quad (13)$$

Рівняння (13) показує, що ЕСКП є мірою загальної енергії зайнятих d -орбіталей по відношенню до їх середньої енергії. Значення ЕСКП, як правило, складає тільки декілька десятків відсотка від величини загальної енергії утворення комплексу. Тому, ЕСКП варто розглядати як чинник, який вносить тільки невелику поправку у загальну енергію взаємодії між йоном металу та лігандами. Взаємодія метал-ліганд стає сильнішою під час переходу зліва направо за періодом завдяки зменшенню радіусу йонів M^{2+} у цьому ряду.

На рис. 8 [2, 11] показано залежність ЕСКП від електронної конфігурації центрального йону у сильному і слабкому октаедричних полях.

В октаедричному полі найбільше зменшення енергії досягається під час повного заповнення електронами t_{2g} рівня (при сильному полі конфігурація t_{2g}^6), а підрівень e_g залишається незаповненим. ЕСКП дорівнює нулю, якщо електрони повністю заповнюють і t_{2g} , і e_g (картина однакова і в сильному, і в слабкому полях). Так, для конфігурації $t_{2g}^6 e_g^4$ ЕСКП дорівнює нулю. Така конфігурація спостерігається у високоспінових октаедричних комплексах (з лігандами слабого поля), центральний атом яких має електронну конфігурацію $d^5 (t_{2g}^3 e_g^2)$.

Значення та приклади розрахунку ЕСКП наведено у табл. 2 (для низькоспінових октаедричних

комплексів) та у табл. 3 (для високоспінових октаедричних комплексів) [13, 14].

Висновки

1. Теорія кристалічного поля, яка прикладена до комплексних сполук d -первинів у октаедричному оточенні лігандів, дозволяє пояснити парамагнітні та оптичні властивості цих сполук. Теорія розглядає різне просторове розташування d -орбіталей і пов'язану з цим різну зміну енергії d -електронів центрального атома, викликану взаємодією з електронними хмарами лігандів.

2. Ця теорія враховує вплив електростатичного поля лігандів на енергетичний стан електронів комплексоутворювача, зокрема на розщеплення e_g та t_{2g} d -орбіталей комплексоутворювача, при цьому розщеплення характеризується значенням енергії розщеплення Δ_o , яка обумовлює утворення високоспінових та низькоспінових комплексів. Величину енергії розщеплення теорія кристалічного поля дозволяє пояснити силою електростатичного поля лігандів, розміщуючи їх у спекрохімічний ряд.

3. Теорія кристалічного поля дозволяє пояснити утворення геометрично деформованих октаедричних комплексів, в яких спостерігається ефект Яна-Теллера. Показано, що цей ефект характерний для комплексів з конфігурацією $t_{2g}^1 e_g^0 (Ti^{3+})$, йонів Cu^{2+} , центральних йонів з електронною конфігурацією d^8 , зокрема, для Ni^{2+} , а також для більшості комплексів Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} .

4. Наведено значення та приклади розрахунку енергії стабілізації кристалічним полем для низькоспінових та високоспінових октаедричних комплексів.

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»;
Сіренко Г.О. – академік Академії технологічних наук України, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної і фізичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;
Куш У.Л. – студентка 3 курсу кафедри неорганічної і фізичної хімії Інституту природничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

- [1] В.Б. Смелянов, Посібник з хімії координаційних сполук (Київ, 2009).
- [2] Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев, Введение в химию твердофазных материалов (Наука, Москва, 2006).
- [3] О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, Загальна та неорганічна хімія, ч.1 (Педагогічна преса, Київ, 2002).
- [4] Ю.Д. Третьяков, Неорганическая химия, т. 1 (Академия, Москва, 2004).
- [5] В.А. Новоженев, Введение в неорганическую химию (Изд-во Алтайского гос. ун-та, Барнаул, 2001).
- [6] Н.Т. Кузнецов, Б.Д. Стёпин, Л.Ю. Аликберова, Н.С. Рукк, Комплексные соединения (МИТХТ, Москва, 2002).

- [7] В.В. Скопенко, Координационная химия (Академкнига, Москва, 2007).
 [8] К. Хаускрофт, Э. Констебл, Современный курс общей химии, т. 2 (Мир, Москва, 2002).
 [9] Д. Шрайвер, П. Эткинс, Неорганическая химия, т. 1 (Мир, Москва, 2004).
 [10] D. Shriver, P. Atkins, Inorganic Chemistry (Freeman and Company, New York, 2010).
 [11] M.S. Silberberg, Principles of General Chemistry (Higher education, 2010).
 [12] Ю.П. Афиногенов, Химическая связь в курсе неорганической химии, т. 4 (Изд-во Воронеж.гос.ун-та, Воронеж, 2004).
 [13] U. Muller, Inorganic Structural Chemistry (John Wiley & Sons Inc., USA, 2006).
 G. Oxtoby, Principles of Modern Chemistry, (Thomson Learning Inc., USA, 2008).

УДК 621.7.01

ISSN 1729-4428

О.С. Завойко

Динаміка використання властивостей лазерних променів для поверхневого зміцнення металів та збагачення уранових і трансураничних елементів (Огляд)

T.R. Tatarchuk, H.O.Sirenko, U.L. Kush

The Solution of Applied Problems of Complex Compounds with the d-Elements Central Atoms Surrounded by Octahedral Ligand Based on the Theory of Crystal Field

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: tatar_ch@inbox.ru

The crystal field theory as applied to complex compounds of d-elements surrounded by octahedral ligands was described. Ligand field causes the splitting of d-orbitals, which is characterized by the energy splitting Δ_o . The spectrochemical series of ligands and examples of high-spin and low-spin complex compounds depending on the degree of force field were presented. Deformation of octahedral complexes by the Jahn-Teller effect was described. It shows the calculation of gains power as a result of complex formation, called the crystal field stabilization energy (CFSE) depending on the electronic structure of the central ion and the ligand position in spectrochemical series. It shows the distribution of electrons in orbitals of e_g and t_{2g} complex ions with different electronic configurations (from d^1 to d^{10}), examples values of energy orbitals and energy of crystal field stabilization for high-spin and low-spin octahedral complexes.

Key words: crystal field, ligand, splitting energy, central atom, d-orbital, spectrochemical series, tetrahedral complex, octahedral complex, low-spin complexes, high-spin complexes.

Чернівецьке відділення Національний технічний університет «ХПИ»,
вул. Головна, 204, Чернівці, Україна

У статті розглядаються наслідки прикладних і теоретичних досліджень по лазерній технології, які проводилися і проводяться в останній час та являються актуальними у зв'язку із розвитком електронної обробки матеріалів, аналізуються основні положення теплових моделей випаровування і конденсації плівок, шарових утворень. Обговорюються ролі масоперенесення і атомних впливів на радіаційні матеріали по збагаченню і відновленню матеріалів.

Аналізуються проблеми проходження хвиль випромінювання, взаємодії і поглинання у певних енергетичних імпульсних станах, потужних впливах на емісійні характеристики концентрованими джерелами їх багатофотонну іонізацію та комплексний зв'язок із всіма технологічними режимами та критеріями лазерної обробки.

Ключові слова: багатофотонна іонізація, когерентне випромінювання, резонансна іонізація, тунельний ефект лазерного випромінювання.

Стаття постуила до редакції 17.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Зміст

Вступ

1. Теоретичний розгляд

1.1. Багатофотонна іонізація у лазерних збудженнях

2. Експериментальна частина

2.1. Технологія збагачення урану методами газової дифузії і газового центрифугування

2.2. Моделювання технологічних процесів

2.3. Співвідношення каскадної теорії і експерименту в процесах іонної імплантації

3. Аналіз сучасних проблем фізико-технічної обробки і наукового матеріалознавства Література

Вступ

Створення оптичних квантових генераторів (лазерів) рахується одним із великих досягнень другої половини ХХ століття. Це відкриття привело до виникнення нового розділу технічної фізики – квантової електроніки. Оскільки лазерне випромінювання володіє унікальними властивостями, що відрізняє його від традиційних, класичних джерел світла, виникає необхідність у дослідженні і виявленні особливостей його взаємодії із матеріальними об'єктами [1].

Перший квантовий генератор був створений на пучку молекул аміаку і давав випромінювання у діапазоні міліметрових довжин хвиль, таке

випромінювання відноситься до радіаційного діапазону пристроїв, які були названі мазерами. Лазери, що випромінювали у оптичному і близькому до нього інфрачервоному і ультрафіолетовому діапазонах були створені пізніше. Існують різні види лазерів, які по частоті перекривають весь оптичний, а також ближній інфрачервоний і ультрафіолетовий діапазони.

Свічіння природних джерел світла і ламп накалювання визначається тільки температурою джерела – чим вище температура, тим більша випромінюється енергія у короткохвильовій області спектру і тим більша ширина цього спектру [2].

У сучасних твердотільних лазерах, що працюють у імпульсному режимі генерації, ширина спектру випромінювання складає приблизно 10 ГГц (це

відповідає енергетичній ширині спектру в межах 40 мкеВ), а спеціальні установки, що використовуються для отримання стандартів довжин хвиль оптичного діапазону, володіють шириною спектру усього 10 Гц [3].

Отримані лазерні імпульси із частотою у декілька десятків фемтосекунд ($1 \text{ фс} = 10 \times 10^{-15} \text{ с}$), це означає, що напрутязі одного імпульсу встигає пройти всього коло десятка електромагнітних коливань світлової хвилі.

Аналізуючи дослідження, слід врахувати, що при скороченні частоти лазерного імпульсу збільшується ширина усього спектру випромінювання, саме погіршується монохроматичність, згідно квантовомеханічному співвідношенню невизначеності, при часі впливу лазерного імпульсу енергетична ширина спектру випромінювання не може бути менше $h/(2\pi t)$, де h – постійна Планка [8].

Однією із важливих властивостей лазерного випромінювання являється його когерентність. Це означає, що всі фотони лазерного випромінювання знаходяться у одній і тій же фазі, на відмінність від фотонів, що випромінюються тепловими джерелами. При цьому кожен атом, або молекула випромінюють кванти світла незалежно один від одного. Внаслідок цього у загальному світловому потоці фази фотонів розподілені хаотично, у лазерному ж джерелі атоми, або молекули випромінюють кванти світла одночасно, тому їх фази не співпадають [7].

Одним із наслідків когерентності являється мала кутова розбіжність лазерного випромінювання (у газових лазерів, що працюють у безперервному режимі, менше 1 мрад).

Щоб скласти певне теоретичне уявлення проходження і взаємодії лазерного випромінювання із речовинами, потрібно вяснити такі його особливості, як фотойонізація, пряма і резонансна йонізація, багатофотонне збудження та тунельні ефекти у лазерному полі, а також: закони зовнішнього фотоефекту (теорія Фаулера), квантовий вихід, внутрішній фотоефект, вентиляний фотоефект, фотовольтаїчний ефект, сенсibilізований фотоефект, фотопезоелектричний ефект, ядерний фотоефект, багатофотонний фото-ефект, вибухова іскрова емісія, світлогідравлічний ефект.

I. Теоретичний розгляд

1.1. Багатофотонна йонізація у лазерних збудженнях

Основні закони фотойонізації були виявлені на кінці XIX початку XX століття. Теоретична інтерпретація законів фотоефекту була дана А. Ейнштейном поряд із відкриттями Планка, що і послужило основою для створення квантової механіки.

Явище вибивання електронів речовини під дією світла називають йонізацією, а число електронів N , що вибиті під дією світла пропорційне інтенсивності світлового потоку J ; $N \sim J$.

Фотоелектрони не утворюються, якщо довжина

хвилі випромінювання більше деякого критичного значення (червоної границі фотоефекту), яке характерне для кожної конкретної речовини [9].

Лазерний промінь – це електромагнітне випромінювання, яке генерується у певній ширині довжин хвиль рис. 1 електромагнітних коливань :

$$\lambda = c/v, \quad (1)$$

λ – довжина хвилі; c – швидкість світла у вакуумі; v – частота.



Рис. 1. Діапазон хвиль ,які використовуються у лазерному випромінюванні.

Умовне зображення процесів (а) поглинання, (б) спонтанного випромінювання, (с) вимушеного випромінювання кванту рис. 2.

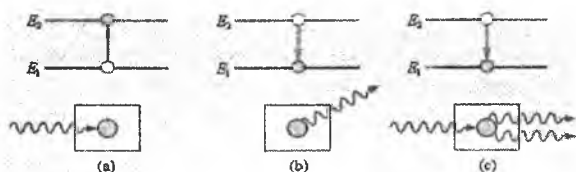


Рис. 2. Умовне зображення процесів (поглинання, випромінювання) вимушено-го хвильового випромінювання.

Енергія поглинання або випромінювання фотону дорівнює різниці енергій рівнів атому, між якими відбувся перехід :

$$h\nu = E_2 - E_1,$$

де ν – частота випромінювання; h – постійна Планка.

Основні принципи за якими формується лазерне випромінювання рис. 3.

До основних способів збудження активного середовища відносяться:

- оптичний при якому робоче тіло піддається впливу потоком світла, що випромінюється імпульсною або неперервнодіючою газорозрядною лампою;
- газорозрядний – частинки робочого тіла піддаються взаємодії, що підтримуються в ньому електричним розрядом;
- газодинамічний – збудження частинок проходить за рахунок різького розширення каналу робочого тіла в процесі нагріву;
- хімічний – збудження активних частинок середовища проходить внаслідок нерівноважних хімічних реакцій;

Наявність червоної границі фотоефекту означає, що речовина характеризується мінімальною енергією (потенціалом йонізації), яку необхідно витратити, щоб вивільнити із речовини один електрон. Енергія

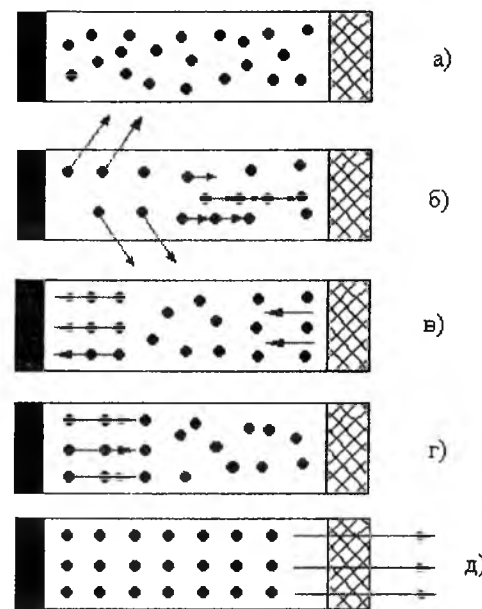


Рис. 3. Принципи формування лазерного випромінювання: а) частинки (чорні точки) знаходяться у основному стані, а саме на нижньому енергетичному рівні; б) виникнення самостійного (спонтанного) випромінювання; в) відображення випромінювання від напівпрозорого зеркала; г) відображення випромінювання від непрозорого зеркала і впровадження в процес випромінювання збуджених частинок, що залишилися; д) всі, що раніше збуджені частинки віддали свою залишкову енергію;

кожного фотона визначається його довжиною хвилі (1) за допомогою формули

$$E = hc/\lambda \quad (2)$$

Потенціали йонізації довільних речовин сильно відрізняються, наприклад, для оксиду срібла він має величину в межах 1 еВ, а для платини – 5,32 еВ. Потенціали йонізації газів перевищують, як правило, потенціали йонізації твердих тіл. Максимальний потенціал йонізації у гелія (24,6 еВ), а мінімальний (серед нерадіоактивних атомів у атома цезія – 3,89 еВ), тому оптичне випромінювання не може приводити до йонізації атомів [10,11].

Однак, такий висновок слідує із класичних законів фотоефекту, якщо ж оптичне випромінювання являється достатньо сильним, то йонізація може пройти внаслідок одночасного поглинання декількох фотонів. Іншими словами, велика потужність світла відмінє закон про наявність червоного кордону фотоефекту: йонізація може пройти під дією випромінювання із великою довжиною хвилі, якщо потужність цього випромінювання достатньо велика. Дане явище отримало назву багатофотонної йонізації.

Теорія його вперше була розвинена Л.В. Келдишом у 1964 р., а вперше експериментальне спостереження здійснено у 1965 р. Г.С. Вороновим і Н.Б. Делоне у атомів благородних газів. Оскільки

при багатофотонній йонізації для вибивання одного електрону вимагається декілька квантів, то фотострум перестає лінійно залежити від інтенсивності світла, таким чином відмінється і другий закон класичного фотоефекту [12,13].

Напочатку досліджень багатофотонної йонізації рахувалось, що залежність фотоструму від інтенсивності повинна бути степенною :

$$N \sim Iq^q \quad (3)$$

тому, показник степеня (а) у (q) визначає мінімальне число квантів, що необхідні для йонізації.

Згідно квантової механіки, електрони в атомах можуть знаходитися лише у станах із деякими певними значеннями енергетичних рівнів [15,16].

Аналізуючи викладене, слід врахувати, що енергетичне положення цього стану само залежить від інтенсивності лазерного випромінювання. У результаті положення атомних рівнів починають змінюватися із зміною лазерної інтенсивності і проста степенева залежність (3), замінюється більш складною.

Було замічено, що у процесі поглинання фотонів один із них може наблизитись достатньо близько до вищого атомного рівня. Після створення лазерів із змінною частотою випромінювання почали створюватися багатофотонні збудження вищих атомних рівнів. Внаслідок залежності нелінійного фотоструму від частоти, багатофотонне збудження проявляється у вигляді резонансу. Тому багатофотонну йонізацію із проміжним збудженням реальних атомних станів називають резонансною, тоді як йонізацію із відсутніми проміжними резонансами називають прямою [17,18].

Багатофотонне збудження виявилось дуже корисним для атомної спектроскопії, оскільки вдалося спостерігати багато нових атомних станів, які для звичайної, нелазерної спектроскопії були недоступними. Ці обставини привели до явища багатофотонного збудження. Одно із принципових відмінностей багатофотонної йонізації від однофотонної розглядається у роботі [14].

Як відомо, польова йонізація описується квантовою механікою, як тунелювання електрону під потенціальним бар'єром (аналогічним чином Г. Гамовим був описаний ядерний α – розпад), що явилось одним із триумфів квантової механіки. Іншими словами, йонізацію атому у постійному полі можна розглядати, як багатофотонне поглинання, коли енергія кожного окремого фотону прямує до нуля, а число поглинутих фотонів стає безмежним [19,20,21].

Вперше тунельний ефект у змінному полі теоретично був описаний у тій же роботі Л.В. Келдиша, очевидно, що умову виникнення тунельного ефекту у змінному полі можна якісно зрозуміти наступним чином. В силу когерентності лазерне випромінювання можливо представити, як класичну електромагнітну хвилю, але магнітну складовою можна знехтувати. Тоді на електрон діє електричне поле, періодично змінюючись в часі лазерного випромінювання. У випадку, якщо електрон встигне протунелювати із атомної

потенціальної ями глибиною U за один півперіод поля, він опиниться йонізованим у відповідності із законами тунельного ефекту, що описується формулою [2].

В іншому випадку, буде реалізований багатотонний режим, який описується формлою у [3], що узгоджується із експериментальними результатами по спостереженню тунельної йонізації атомів лазерним випромінюванням, які були отримані вперше канадським фізиком Чином (S.Chin), а пізніше спостерігалось у багатьох лабораторіях.

Прикладною метою досліджень є створення фотонної логіки. У системах, де окремі фотони можуть взаємодіяти один з одним, ми можемо створити однофотонні перемикачі, або фотонні транзистори.

Одна із конкретних задач полягає в тому, щоб підійти до створення квантового повторювача – пристрою, який дозволяє передати квантову інформацію, не порушуючи її квантової природи [22-26].

Що таке квантовий повторювач? Поки що ми знаємо про квантову криптографію, в якій інформація передається за допомогою одинкових фотонів, що знаходяться в суперпозиції двох станів. Теоретично, передача ключа за допомогою одинкових фотонів являється абсолютно надійною технологією шифрування, тому що довільна спроба вмішатися у систему і перехопити повідомлення буде замінна. Цим то квантова криптографія і цікава. Однак у довільних каналах існують витрати, тому тепер існує квантовий зв'язок за яким обмежується відстань, на якій більша частина фотонів втрачається – це десятки, максимум – сотні кілометрів [22].

За цими вимогами, квантовий повторювач повинен виконати дві базові речі: по-перше, він повинен зберегти квантову інформацію, яка передається фотонами. Щоб добитися цього, працюється над тим, що називають «зупинкою світла», в чому і є практична мотивація роботи – спробувати зупинити імпульс, записавши його інформацію в атомне збудження; по-друге, щоб створити такий повторювач, необхідно відпрацювати технологію логічних перемикачів для фотонів, у фотонну логіку [23,25].

II. Експериментальна частина

2.1. Технологія збагачення урану методами газової дифузії і газового центрифугування

Лазерна технологія збагачення урану методами газової дифузії і газовим центрифугуванням є головними формами промислового збагачення на сьогоднішній день. В ній напряду використовується різниця в масі між ізотопами неподільного урану 238 і розщепленого урану 235. Основані на лазерному збудженні методи розраховані на різницю у регулюванні цих ізотопів, на електромагнітні збудження. Лазери можна використовувати для

створення різних електричних зарядів у ізотопах, щоб потім розділяти їх і збирати, пропускаючи через електричне поле [33,37-40].

Тепер General Electric і Hitachi створили установку по розділенню ізотопів шляхом лазерного збудження (Global Laser Enrichment). Ефективність такої установки у 10 разів вища ніж у діючих центрифуг, вона значно менше потребує енергії [28, 29-30].

Традиційно американські підприємства по збагаченню використовували технологію газової дифузії, яка менш ефективна, ніж центрифуги які використовують у Євросоюзі і СНД. Технологія збагачення нового покоління може привести до підвищення конкурентноздатності США на міжнародному рівні. При використанні лазерних збагачувальних потужностей відпадає необхідність у демаскуючих об'єктах забезпечення, які потрібні при використанні газової дифузії і центригування, а також у електромагнітних випромінювачах [31-33].

Але не всі методи розділення ізотопів шляхом лазерного збудження являються однаковими. Ці технології можуть знайти своє застосування не тільки в атомній енергетиці, але й у створенні радіоактивних ізотопів для медицини. Експерт SILEX, якому було доручено провести аналіз досліджень, написав у своєму заключенні: «Единственное серьезное препятствие на пути распространения данной технологии – это намного более существенные технологические трудности в ее реализации по сравнению с обогащением в центрифугах» [38-40].

Якщо обговорювати ці проблеми, з однієї сторони – ніяких особливих міроприємств по захисту не потребується. З другого боку – виділення 235 урану центрифугами – це продовжувана передфінальна стадія процесу. Бо перед цим вимагається всю породу перемолоти, потім виробити газоподібний напівфабрикат, який вже можна лазером опромінити. Фінальна операція – виготовлення таблеток із послідовним їх набиванням у цирконієві трубки (спеціальна технологія виготовлення топливних зборок) і формування їх у пакети.

Лазерне розділення ізотопів було і залишається одним із перших запропонованих промисловим підприємствам застосувань лазерів – як за рахунок вибіркової йонізації, так і наприклад, вибіркової дисоціації. У дисоціації вибірність простіше забезпечити, бо частоти коливальних переходів прямо залежать від маси атомів молекули (бо заряди ядер у ізотопів однакові), тому ця тематика вже до 55 років знаходиться приблизно на одному рівні [34,35].

Необхідно відмітити, що під дією монохроматичного лазерного випромінювання можлива селективна взаємодія на хімічні зв'язки молекул, що дозволяє вибірково втручатися у хімічні реакції синтезу, дисоціації і процеси каталізу. Багато хімічних реакцій зводяться до руйнування одних хімічних зв'язків у молекулах і створенню інших, бо зв'язки між атомами обумовлюють коливальний спектр молекул. Частоти ліній цього спектру

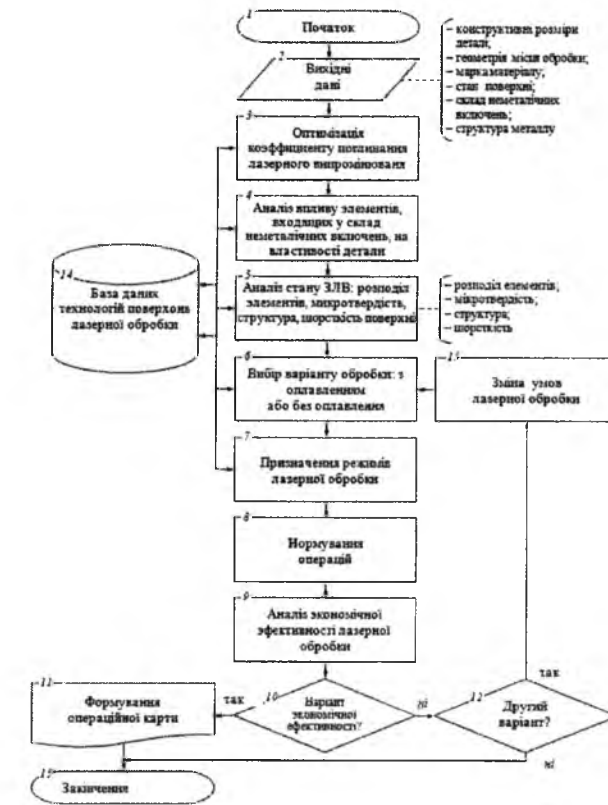


Рис. 4. Блок-схема автоматизованого формування технологічного процесу збагачення урану (238,235) методами газової дифузії, газового центрифугування та лазерної обробки деталей із залізвуглецевих сталей.

залежать від енергії зв'язку і маси атомів. Під дією монохроматичного лазерного випромінювання резонансної частоти окремі зв'язки можуть бути «розгойдані». Такий зв'язок може бути зруйнований і замінений іншим, тому коливально збуджені молекули опиняються хімічно більш активними [36,37].

За допомогою лазерного випромінювання можна здійснити розділення молекул із різним ізотопним станом (рис. 4). Ця можливість пов'язана із залежністю частоти коливань атомів, що складають молекулу від маси атомів. Монохроматичність і висока потужність лазерного випромінювання дозволяють вибірково збуджувати на переддисоціаційний рівень молекули тільки одного ізотопного складу і отримувати в продуктах дисоціації хімічні з'єднання моноізотопного складу. Оскільки число дисоційованих молекул даного ізотопного складу дорівнює числу поглинутих квантів, то ефективність метода у порівнянні з іншими методами ізотопів розділення може бути високою [41-45].

На етапі аналізу економічної ефективності застосування вибраної технології лазерної обробки (блок 9), рис. 4, виконується оцінка ймовірності застосування отриманого технологічного рішення, як у сфері виробництва, так і у сфері експлуатації оброблюваної продукції (матеріалів). При позитивних висновках формується необхідна технологічна

документація (блок 11), в противному випадку спеціалісту надається можливість внести зміни в умови обробки (блок 13), або вернутися до одного із раніше відхилених варіантів (блок 6), рис. 4 [38,39].

2.2. Моделювання технологічних процесів

Запропонований алгоритм вибору режимів лазерної обробки реалізований програмно і методично. Практичне використання відповідної автоматизованої системи здійснено до функціональних поверхонь металоріжучого рис. 4,5 і штампового інструменту, ковшів ґрунтової машини, зубил, роликів, направляючих підвісних конвеєрів [40,41].

Окрім зносостійкості до параметрів, що визначають експлуатаційні властивості металорізного інструменту, слідє віднести високу міцність і малий коефіцієнт тертя у парі із деталлю яку обробляють. Міцність визначається властивостями матеріалу. Зниження коефіцієнту тертя можна отримати при утворенні на поверхні оксидної плівки, для цього лазерну обробку можна провести на відкритому повітрі, без захисного середовища [42,43].

В наш час лазерна абляція використовується для мікровідбору твердих речовин з метою послідовного мас-спектрометричного аналізу з йонізацією в індуктивно-зв'язаній плазмі. Сутність пробовідбору за допомогою лазерної абляції (ЛА) складається у

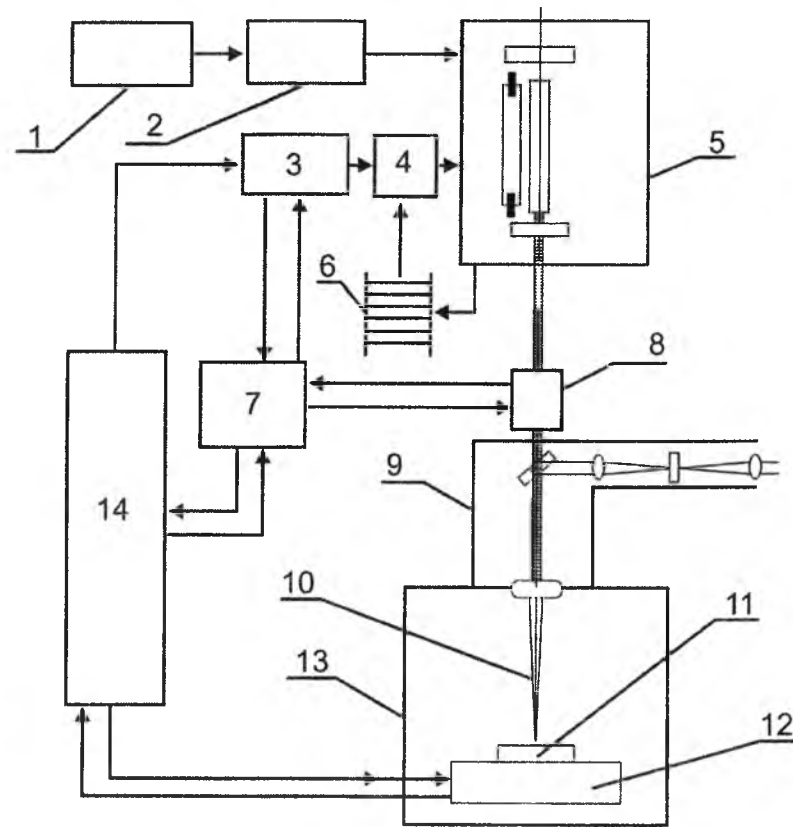


Рис. 5. Блок-схема лазерної технологічної установки з твердотільним лазером та реакційною вакуумкамерою: 1 – зарядний пристрій; 2 – емісійний накопичувач; 3 – система управління та контролю; 4 – блок підпалу; 5 – лазерна головка; 6 – система охолодження; 7 – система стабілізації енергії випромінювання; 8 – датчик енергії випромінювання з підналагодженням променів; 9 – оптична система з фокусуванням променів; 10 – сфокусований промінь; 11 – підкладка (деталь, зразок); 12 – координатно-механічна система управління підкладкою; 13 – реакційно-вакуумна камера; 14 – система програмного управління і контролю за технологічним режимом.

слідуючому: поверхню досліджуваного твердого зразка піддають впливу лазерного імпульсу із густиною потужності 1000^3 Вт/см^2 , в результаті чого утворюється твердий аерозоль, який транспортується потоком газу (Ar, He) у індуктивну зв'язану плазму [46,47]. Поелементне фракціонування є сумою взаємодій усіх дискримінаційних ефектів, що виникають у процесі абляції проби, транспорту аерозоля, а також його атомізації і йонізації у індуктивно-зв'язаній плазмі. Процеси, що проходять при відборі проби методом (ЛІА), а також механізм утворення аерозоля до сих пір залишаються не докінця зрозумілими. Автори робіт виділяють п'ять основних механізмів аерозолю при (ЛІА), також варто відмітити роботу у якій описується принципові зміни процесів при переході до фемтосекундним лазерним імпульсам [48,49].

Суттєвий вплив на (ЛІА) і результати аналізу вказують параметри лазерного пробовідбору – довжина хвилі лазера, продовжуваність імпульса, густина потужності лазера, потік газу, характер і швидкість потоку транспортуючого газу. Серія високочастотних лазерних імпульсів забезпечує представництво пробовідбору зразка, а найбільш важливим обмеженням застосування мас-спектрометрії із індуктивнозв'язаною плазмою в

узгодженістю із лазерною абляцією, рахується елементне фракціонування, під котрим зазвичай розуміють зміну коефіцієнтів відносною чутливості елементів при кількісному аналізі.

На рис. 5 представлена розроблена, випробована схема лазерної технологічної установки, яка у складі із робото-технологічним комплексом працює по нанесенню покриттів, легуванню поверхневих шарів підкладки різномісними матеріалами та планується впроваджуватися по збагаченню трансуранових елементів (в тому числі U238) за допомогою твердотільних лазерів у реакційній вакуумній камері [49]. За допомогою лазерного випромінювання можна здійснювати розділення молекул із різним ізотопним складом. Ця можливість пов'язана із залежністю частоти коливань атомів, що складає молекулу від маси атомів.

Монохроматичність і висока потужність лазерного випромінювання дозволяють вибірково збуджувати на переддисоціаційний рівень молекули тільки одного ізотопного складу і отримувати в продуктах дисоціації хімічні з'єднання моноізотопічного складу або сам ізотоп. Так як число дисоційованих молекул даного ізотопного складу дорівнює числу поглинутих квантів, то ефективність методу у порівнянні з іншими методами ізотопів

розділення може бути високою [43].

Якщо розглянути хімію резонансно-збуджених молекул, то під дією монохроматичного лазерного випромінювання можливий селективний вплив на хімічні зв'язки молекул, що дозволяє вибірково вмішуватися у хімічні реакції синтезу, дисоціації і процесу каталізу. Багато хімічних реакцій зводяться до руйнування одних хімічних зв'язків в молекулах і створенню інших. Зв'язки між атомами обумовлюють коливальні спектри молекули. Частоти ліній цих спектрів залежать від енергії зв'язку і маси атомів. Під дією монохроматичного випромінювання резонансної частоти окремі зв'язки можуть бути «розгойдані», легко можуть бути зруйновані і замінені іншими. Тому коливально-збуджені молекули опиняються хімічно більш активними [24,23].

Промисловістю випущено ряд типових лазерних технологічних установок довольного призначення із лазерами на склі з неодимом, алюмо-іттриєвому гранаті, вуглекислому газі і на інших активних середовищах.

Подальший розвиток лазерних технологій пов'язано із зростанням потужностей лазерів та забезпеченням більш високої точності, якості і спроможності обробки матеріалів, а також розробка ефективних методів управління параметрами випромінювання, покращенням рівномірності розподілу інтенсивності випромінювання по перерізу пучка променю, підвищення стабільності вихідних параметрів лазерів, а також вивченню фізико-хімічних явищ, процесів взаємодії лазерного випромінювання із матеріалами на довольних режимах їх застосування, у різних середовищах, взаємодії лазерного випромінювання із домішками та спотворення решіток матеріалів, яке пов'язане з кристалізацією, текстуроутворенням та досконалістю покриттів.

Розглянемо коротко дію лазерного випромінювання на речовини довольного складу на основі теорії компенсаційного ізоморфізму [49,50].

Висока потужність лазерного випромінювання у сполученні з високою направленістю і концентрованістю дозволяє отримати зфокусовані світлові потоки величезної інтенсивності, особливо за допомогою твердотільних лазерів, на склі з домішками Nd з довжиною хвилі випромінювання $\lambda = 0,5-1,06 \text{ мкм}$ та газових – CO₂ – лазерах з $\lambda = 10,6-8,0 \text{ мкм}$.

У табл. 1 при дії лазерів на метали, наприклад імпульсів неодимового лазера, тривалістю декілька мс із густиною потоку $10^6 - 10^8 \text{ Вт/см}^2$. Метал у зоні випромінювання руйнується і на поверхні підкладки виникає характерний кратер, а поблизу поверхні підкладки спостерігається яскравий спалах плазмового факелу, що уявляє собою рухаючі пари нагрітого йонізованого лазерного випромінювання [49].

Випаровування проходить з поверхні тонкого шару зрідженого металу, нагрітого до температури у декілька тис. градусів, такий процес називають розвинутим випаровуванням. Тиск у парі визначається силою віддачі пари у випадку сформованої газодинамічної течії від підкладки і складає $\frac{1}{2}$ тиску насиченого пару при температурі поверхні [17,20].

Отже, зріджений шар є перегрітим і стає метастабільним. Це дозволяє нам досліджувати умови граничного перегріву металів при досягненні яких проходить швидкоплинне об'ємне закипання рідини критичної температури та стрибкоподібне зменшення електропровідності, він набуває властивостей діелектрика (надпровідника для неметалів та напівпровідникових матеріалів) [47,48].

При цьому спостерігається зменшення коефіцієнту відбиття світла, а при випромінюванні практично всіх твердих підкладок мілісекундними імпульсами, густиною потоку $\sim 10^7-10^9 \text{ Вт/см}^2$, у потоку парів утворюється плазма, температура якої $\sim 10^4-10^5 \text{ К}$.

Таким методом можливе отримання значної кількості хімічно чистої густої низькотемпературної плазми для різного роду технологічних процесів (магнітних уловлювачів, плазмотронів, газових осаджень і т.д.), при цьому енергія використовується на нагрівання плазми, руху фронту руйнування та йонізацію у глибину підкладки, утворення багатозарядних йонів

Перечислені ефекти не вичерпують усіх фізично досліджених явищ, обумовлених дією лазерного випромінювання на речовини. Так, наприклад, прозорі діелектрики руйнуються під дією лазерного випромінювання; при опромінюванні деяких феромагнітних плівок спостерігається локальні зміни їх магнітного стану, що використовується при швидкодіючих перемикаючих пристроях і елементів пам'яті ЕВМ.

При фокусуванні лазерного випромінювання

Таблиця 1.

Залежність інтенсивності випромінювання від активності середовища				
Лазер	Продовжуваність імпульсу, С	Енергія імпульсу, Дж	Потужність, Вт	тах густина потоку випромінювання, Вт/см^2
CO ₂	Неперервний	-	10 ³	до 10 ⁷
Nd+скло	10 ⁻³	10 ⁴	10 ⁷	10 ⁷ -10 ¹¹
CO ₂	6·10 ⁻⁸	3·10 ²	5·10 ¹⁰	10 ¹³
Nd+скло	10 ⁻⁹	3·10 ²	3·10 ¹¹	10 ¹⁶
Nd+скло	0,3·10 ⁻¹¹	10-20	10 ¹³	10 ¹⁵ -10 ¹⁶

всередині рідини, має місце так званий світогідравлічний ефект, що дозволяє створювати в рідині високі імпульсні тиски [25].

При густинях потоків випромінювання – 10^{22} Вт/см² можливе прискорення електронів до релятивістських енергій, що пов'язане із цілим рядом нових ефектів, наприклад породження електронно-позитронних пар. У тих областях де кварки зв'язані слабо, відповідні процеси вдається розрахувати у рамках квантової хромодинаміки. Прикладом такої розрахованої реакції служить передбачення анігіляції електрон-позитронної пари, кварк-антикварк, при високих енергіях [49].

Як показує квантова електродинаміка, кожен електрон оточений хмарою віртуальних частинок – фотонів і електрон-позитронних пар, із-за електростатичної взаємодії між зарядами, така хмарка частково екранує «голий» заряд реального електрону. Експериментально спостережувальний електричний заряд уявляє собою різницю між «голим» зарядом і екрануючим зарядом віртуальних позитронів, при цьому електрично нейтральні віртуальні фотони не впливають на величину заряду реального електрону.

У публікаціях [34,39] висвітлюється технологічний комплекс для лазерного розділення ізотопів вуглецю, однак, там не без центрифуг і при цьому, що для даних ізотопів добре склалися як природні, так і технічні умови використання. При цьому основну роль складає оцінка вартості збагачення, які можуть відрізнитися на порядок, порівняння можуть складатися із діючими центрифугами та проблемами із масштабуванням процесів

Основне технологічне застосування лазерних променів, їх класифікація, збагачення і розділення ізотопів та трансуранових елементів описано в роботі [49,39].

2.3. Співвідношення каскадної теорії і експерименту в процесах йонної імплантації

При використанні каскадної теорії необхідно чітко розрізнити усереднене розподілення по глибині енергії, виділеної у пружних зіткненнях $v(E,x)$, яке визначається числом каскадів і розмежування змішень у індивідуальних каскадах, що створюються окремими йонами при йонній імплантації.

Просторове розподілення порушень всередині окремого каскаду може бути отримано тільки моделюванням на ЕВМ методом Монте-Карло. Проблема часового розвитку і затухання щільних і індивідуальних каскадів атомних зіткнень у твердих тілах успішно вирішується за допомогою методів молекулярної динаміки [30,32].

Моделювання показує, що початкова кінетична енергія йону і ПВА розподіляється через зіткнення з атомами мішені за $-1/10^8$ с ($\alpha = 13$). Складаючи каскадну область із високою густиною, у більшості своїй, нестабільних дефектів, напротязі цієї «зіткнутої фази», середня кінетична енергія атомів у каскаді суттєво перевищує їх потенціальну енергію. У подальшому, частина дефектів ліквідується

шляхом спонтанної рекомбінації вакансій міжвузельних атомів, цей ефект виражений у металів, так як для них характерний об'єм для спонтанної рекомбінації може перевищувати 100 атомних об'ємів [33].

В результаті атомних зіткнень поблизу траєкторії йона частина атомів мішені виштовхується на периферію і утворюється ядро збагачене вакансіями, навкруг якого формується зовнішня оболонка із міжвузельних атомів. Ці області називають збідненою або збагаченою зонами; відповідно, збіднені зони спостерігаються безпосередньо методами автоемісійною і електронною мікроскопією [30,32].

За допомогою методу оберненого резерфордовського розсіяння в узгодженні із каналуванням частинок встановлено, що при бомбардуванні, наприклад, кремнію важкими йонами число змішень, досліджених експериментально, суттєво перевищує значення їх N_d , розраховане в рамках лінійної каскадної теорії. Навіть для опромінення кристалів при кімнатній температурі, коли ефективно йде відпал дефектів. Наприклад, для йонів Sb із $E = 40$ кЕв; $N_d = 3000$, при більш високих температурах рекомбінація і перебудова дефектів, анігіляція їх на витоках можуть значно зменшити величину N_d . При збільшенні дози опромінення такі області перекриваються і утворюється суцільний аморфний шар [33].

Деяко інша точка зору на утворення аморфних зон, що створюються окремими йонами, обговорюється в інших роботах, пропонується, що висока локальна густина дефектів у індивідуальних піках, автоматично призводить до колапсування зони в аморфний стан, при якому не рекристалізується при послідовній міграції дефектів і перебудові атомів [50].

При низьких дозах випромінювання легкими у порівнянні з атомами мішені йонами, в основному, генеруються точкові дефекти; ефективним методом для їх обстеження являється метод ЕПР-електронного парамагнітного резонансу. При більш високих дозах виникають складні дефекти і аморфні стани (зони), які поступово перекриваються і утворюють накінець суцільний аморфний спектр. Важкі йони вже при низьких дозах створюють складні дефекти (кластери).

Імплантуємі йони, як і високоенергетичні атоми віддачі, при певних умовах складать розвітлені каскади. Така ситуація характерна для середніх мас, близьких до маси атомів кремнію (наприклад, Al, P, Ar, Si) [33,23].

Загальна схема зфокусованого пучка важких йонів низьких енергій в пристроях показано на рис. 6. На цій схемі показані основні принципи створення зфокусованого пучка, аналогічні системі фокусування електронних пучків, при цьому основною відмінністю є застосування пучка галлія (Ga) замість електронного пучка. Йонний пучок створюється за допомогою рідкометалічного джерела (LMS), де прикладання високого електричного поля викликає емісію додатньо заряджених йонів із

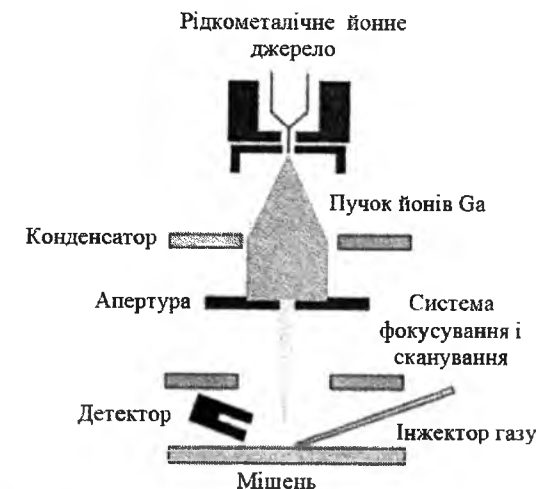


Рис. 6. Схема формування зфокусованого пучка важких йонів низьких енергій в пристроях FIB.

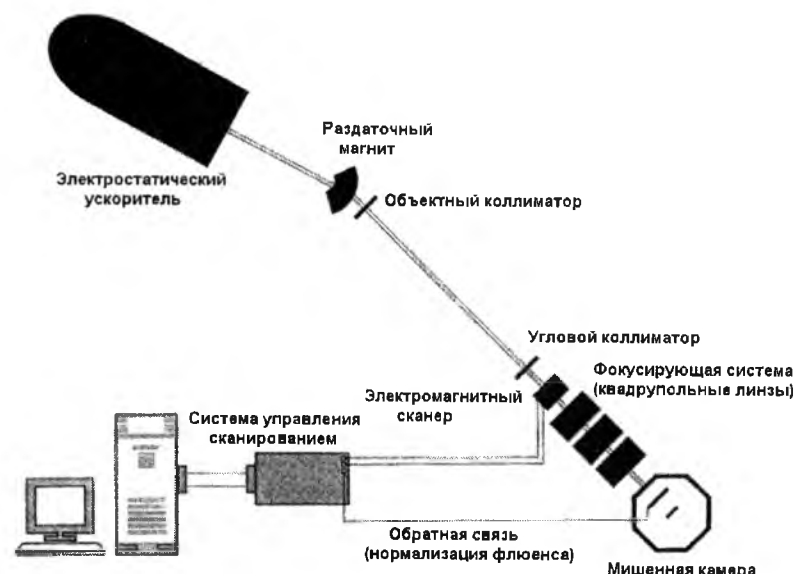


Рис. 7. Схема формування зфокусованого пучка легких йонів середніх енергій у ядерному скануючому мікрозонді для цілей технології P-beam writing.

конічного електроду рідкого галлія [6].

Набір апертур використовується для того, щоб вибрати необхідний струм пучка і забезпечити необхідний розмір зфокусованого променя. Типічна енергія променя від 30 до 50 кеВ; найкраще вирішення, яке може бути отримане, оцінюється величиною 5 – 7 нм. Промінь сканується по зразку, який встановлений у вакуумній камері із тиском на рівні 10 Мбар. У процесі зіткнення із поверхнею зразка емітуються електрони і розсіяні атомарні і молекулярні утворення. Детектування вторинних електронів дозволяє отримати зображення поверхні зразка при растровому скануванні [7].

Більш повне описання принципів роботи і застосувань можна знайти в роботах [47,50], як і у випадку пристрою електронно-променевої літографії спеціалізований скануючий мікрозонд, призначений для цілей йонно-променевої літографії складається із йонної пушки, зондоформуючої системи і мішені камери рис. 7. В ній у якості йонної пушки виступає

електростатичний прискорювач із аналізуючим магнітом на виході із якого створюється промінь прискорених легких йонів (H, He) до енергій декількох МеВ.

Далі проходить його формування за допомогою системи об'єктного і кутового коліматорів.

У наш час найкращі результати отримані на установці Центру Йонно-пучкових досліджень Національного Університету Сінгапура, у якості прискорювача застосовується електростатичний прискорювач Singletron, голандської компанії HVEE [48] із максимальним напруженням на кондукторі 3,5 Мв, який забезпечує високу монохроматичність пучка $\Delta E/E = 10^{-4}$, ($\alpha = -5$) і густину в межах 70 mA / (мкм²рад² МеВ).

Фокусуєча система складається із триплету магнітних квадрупольних лінз із коефіцієнтами зменшення 228x60 і має довжину 7 м (від об'єктного коліматора до мішені). Сканування пучка здійснюється феромагнітною скануючою системою,

яка забезпечує растр сканування $0,5 \times 0,5 \text{ мм}^2$ із частотою до 10 кГц [6].

Метрологічні аспекти оприділення розмірів пучка на мішені у пристроях, де використовуються зфокусовані електронні пучки достатньо якісно відпрацьовані. У зв'язку з тим, що вихід вторинних електронів при взаємодії легких йонів із речовиною значно нижче та існує принципова відмінність їх проходження всередині самої речовини, у порівнянні з електронами. Тому в наш час дуже гостро стоїть проблема розробки стандартів по визначенню розмірів пучка $< 30 \text{ нм}$.

Проведені теоретичні і експериментальні дослідження в цілому підтверджують обґрунтованість (прийнятого у літературі) розділення йонів по масам, враховуючого ефективність дефектоутворення при йонній імплантації – легких, середніх, важких мас. Картина явищ, що пов'язані із процесом накопичення дефектів і аморфізації при імплантації важких йонів дещо простіша. Залежність степені інтегральної пошкодженості від дози підчиняється, як правило, лінійному закону, майже до суцільної аморфізації [50].

Необхідною умовою аморфізації вибраної області кристалів по довільному із перелічених механізмів являється просторове розділення в цій області вакансій і міжвузлових атомів. Це оцінюється так званим енергетичним критерієм аморфізації. Згідно цьому аморфізація локального об'єму кристалу проходить при виділенні у ньому певної енергії у пружних зіткненнях [7,49,50].

Багаточисельні експериментальні дані, в тому числі і отриманні із безпосередніх спостережень, межа розділу кристал-аморфний шар свідчить про те, що перехід в аморфний стан є стрибкоподібним, фазовим переходом першого роду [50].

Дислокаційні петлі і лінії утворюються, або в результаті агломерації простих дефектів, або під дією механічних напружень, що виникають навкруг неототожнених радіаційних дефектів. При групуванні вакансій або міжвузлових атомів вздовж кристалографічних площин утворюються площинні (протяжні) включення, які при накопиченні дислокацій або міжвузлових атомів, або ростуть, або насичуються примісними атомами; таким чином площинні включення і дислокаційні петлі сприяють геттеруванню атомів. Геттеруючі властивості для домішок і простих дефектів забезпечуються напруженнями, що створюються дислокаціями, протяжними дефектами, виділеннями інших фаз (силіцидів перехідних металів) і ін. [46,47,48].

III. Аналіз сучасних проблем фізико-технічної обробки і наукового матеріалознавства

При дослідженні енергій йонізованих електронів було виявлено, що вони не завжди дорівнюють найменшій енергії, яка необхідна для покидання атома. Природа цього ефекту, що отримав назву

надпорогової йонізації, також продовжує активно дискутуватися.

Слідє відмітити, що вивчення явищ багатофотонної йонізації привело до виникнення цілого напрямлення у фізиці: фізики багатофотонних процесів при взаємодії лазерного випромінювання із речовинами [1,9,47,48].

При аналізі досліджень виявилось, що нарівні із відривом одного електрону у лазерному полі від атома можуть відриватися одночасно декілька електронів, внаслідок цього утворюються багатозарядні йони. Вперше це явище спостерігалось І.П. Записочним і В.В. Сураном на атомах лужноземельних елементів, цей факт не був дивним, якщо б не одна обставина – ймовірність відриву декількох електронів досить велика і іноді порівняна із ймовірністю відриву одного електрону, що пояснюється аномальними ефектами [11,16].

Багатофотонна йонізація атомів продовжує активно вивчатися і тепер, як експериментально, так і теоретично, тому представляється передчасним аналізувати тут інші, хоча і вельми цікаві особливості цих явищ. Тим не менш необхідно називати деякі факти, що дослідженні порівняно недавно і які ще не отримали повного наукового обґрунтування [10,11,46].

Створення потужних джерел когерентного монохроматичного випромінювання - лазерів послужило поштовхом до вивчення фізико-хімічних явищ, що виникають при взаємодії потужного світлового променя із атомами. Ілюстрацією можуть служити такі явища, як багатофотонні збудження, йонізація, тунельний ефект, кратність випромінювання при модифікуванні, абляція при аналізі з йонізацією у індуктивно-зв'язаній плазмі, газова дифузія і газове центрифугування, а також у новій технології збагачення урану і розділенні трансуранових ізотопів шляхом лазерного збудження [7,49].

Поглиблюючи віхою багатьох досліджень у майбутньому буде належати пересіченню понять квантової електродинаміки і хромодинаміки, вивченню феймановських діаграм та перерізів реакцій збудження, народження віртуальних частинок (пар мюонів, кварк-антикварк, колірних моделей адронів, мюонів, Y-мезонних розпадів), явищ «конфайнменту» та деяким фазовим переходам 2,5 роду [49,50]. Далі буде поширюватися вивчення понять про ізотопічну інваріантність, ізотопічні методи розділення елементів та збагачення трансуранових елементів.

Отримують подальший розвиток, викликані останнім часом проявленні інтереси дослідників до субмікро- і наноструктурних і квазіструктурних станів, які викликані існуючим в таких структурах унікальним співвідношенням міцнісних та пластичних властивостей, в т.ч. напівпровідних і надпровідних. Використання високих та надвисоких тисків для реалізації великих пластичних деформацій, внаслідок яких розміри структурних елементів суттєво зменшуються, є актуальним напрямком досліджень, вони також пов'язані з

атомними перетвореннями і зміною властивостей твердих тіл [44,49].

Подальші дослідження процесів термоядерного синтезу лазерного випромінювання надасть основу вивченню теорії переносу енергії у між'ядерних силах і системах, продовжить теорії розпочаті дослідниками (М.Гелл-Маном, Цвейгом, Б.Ріхтером, С.Тінгом, Л.Лейдерманом) по відкриттю нових особливостей частинок (Ψ - мезонів, u , d , s , c -кварків), яким надають поняття – дивність, чарівний, красивий, верхній, нижній, із різними значеннями квантових чисел [2].

Приблизим із точки зору квантової електроніки

є застосування когерентного антистоксового розсіювання світла для локального дослідження концентрації і типу газів у металах. Нелінійної залежності величини сигналу КАРС від інтенсивності накачки, що при сильному фокусуванні більшої частини розсіяного випромінювання генерується фокальною областю малих розмірів, дозволяє проводити діагностику газових домішок у металах або потоків із високим просторовим вирішенням [2,49].

- [1] Н.Б. Делоне, В.П. Крайнов. Основы нелинейной оптики атомарных газов (Наука, Москва, 1986).
- [2] Раппорт Л.П., Зон Б.А. Манаков Н.Л. Теория многофотонных процессов в атомах ргоиздат (Москва, 1978).
- [3] Балыкин В.И., Летоков В.С., Миногин В.Г. Охлаждение атомов под давлением лазерного излучения, Успехи физ. наук, т.147 (1985).
- [4] Делоне Н.Б., Зон Б.А., Федоров М.В. Поляризация ядер при резонансной ионизации атомов, Журнал эксперим. и теорет. физики т.76 (1979).
- [5] Зон Б.А., Карпетшин Ф.Ф. Ускорение распада ядра ^{235}mU в поле лазерного излучения, Там же Т.96 (1990).
- [6] Делоне Н.Б. Многофотонные процессы, Соросоский Образовательный Журнал, (1996).
- [7] Райзер Ю.П. Пробой и нагревание газов под действием лазерного луча, Успехи физических наук, Т. 87 (1965).
- [8] Басов Н.Г. [и др.], Лазеры в химии, Природа, №5 (1973).
- [9] Завойко О.С. Дослідження поверхні зміцненої електроіскровим легуванням та підданої обробці променевими потоками концентрованих джерел енергії, Фізика і хімія твердого тіла, №2, Т.15 (2014).
- [10] Завойко О.С. Фізика і хімія твердого тіла, 15(3) (2014).
- [11] Кушлин, Н.Г. Детали машин / Н.Г. Кушлин, Г.С. Кушлина, В.К. Житков, Висш. школа, (2008).
- [12] Костромин, С.В. Лазерное легирование среднеуглеродистой конструкционной стали с использованием нанопорошковых обмазок / С.В. Костромин, Е.С. Беляев, Автоматизация и энергозбережение машиностроительного и металлургического производств, технология и надежность машин, приборов и оборудования: материалы 8-й Международной научно-технической конференции, Изд-во ГТУ, Вологда (2013).
- [13] Костромин, С.В. Влияние исходной структуры стали на несущую способность поверхностных слоев после лазерной обработки, Современные направления теоретических и прикладных исследований, сб. научных трудов SWorld, Вып. I, Т.6, Одесса (2013).
- [14] Пряничников, В.А. Разработка и внедрение высокопрочной теплостойкой стали для азотируемых и цементуемых высоконагруженных деталей машин, дисс. ... канд. техн. наук, Новгород (2009).
- [15] Завойко О.С. Дослідження поверхні зміцненої електроіскровим легуванням та підданої променевими потоками концентрованих джерел енергії, Фізика і хімія твердого тіла, Т.15, №2 (2014).
- [16] Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов, Мир, Москва (1986).
- [17] Материаловедение: Учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др. (Издательство МГТУ им. Баумана, Москва (2001)).
- [18] Реди Дж. Промышленные применения лазеров, Пер. с англ. (Мир, Москва, 1981).
- [19] Технологические лазеры: Справочник в 2 т. Т 1: Расчет, проектирование и эксплуатация, Машиностроение, Москва (1991).
- [20] Технологические лазеры: Справочник в 2 т. Т 2: Системы автоматизации. Оптические системы, Машиностроение, Москва (1991).
- [21] Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов, Справочник, Машиностроение, Москва, (1989).
- [22] Коваленко В.С. Лазерная технология: Учебник. Киев: Высшая школа. Головное издательство (1989).
- [23] Коваленко В.С., Верхотуров А.Д., Головкин Л.Ф., Подчерняева И.А. Лазерное и электроэрозионное упрочнение материалов, Наука, Москва (1986).
- [24] Промышленное применение лазеров, Под ред. Г. Кебнера. Пер. с англ., А.Л. Смирнова, Машиностроение, Москва (1988).
- [25] Виноградов Б.А., Гавриленко В.Н., Либенсон М.Н. Теоретические основы воздействия лазерного излучения на материалы, Учебн. пособие для вузов, Благовещенск, (1993).
- [26] Андрияхин В.М. Процессы лазерной сварки и термообработки, Наука, М. (1988).
- [27] Зуев И.В. Обработка материалов концентрированными потоками энергии, Издательство МВИ, Москва (1988).

- [28] Рахманов Б.Н., Чистов Е.Д. Безопасность при эксплуатации лазерных установок, Машиностроение, Москва (1981).
- [29] Веденов А.А., Гладуш Г.Г. Физические процессы при лазерной обработке материалов, Энергоатомиздат, Москва (1985).
- [30] Сварка. Резка. Контроль: Справочник. В 2 т. Под общ. ред. Н.П. Алешина, Г.Г. Чернышева, Машиностроение, Т. 2, Москва (1982).
- [31] Компьютерное проектирование и подготовка производства сварных конструкций, Учебное пособие для вузов, Изд. МГТУ им. Баумана (2002).
- [32] Ерофеев В.А. Прогнозирование качества электронно-лучевой и лазерной сварки на основе компьютерного моделирования, Тульский ГУ, Тула (2002).
- [33] Гуреев Д.М., Ямщиков С.В. Основы физики лазеров и лазерной обработки материалов, Учебн. пособие, Издательство «Самарский Университет», Самара (2001).
- [34] Винокуров В.А., Григорьянц А.Г. Теория сварочных деформаций и напряжений, Изд. Машиностроение (1984).
- [35] Мощные газоразрядные СО₂-лазеры и их применение в технологии, Изд. Машиностроение, Москва (1984).
- [36] Григорьянц А.Г. Основы лазерной обработки материалов, Изд. Машиностроение, (1989).
- [37] Виноградов Б.А., Костюков Н.С., Харичева Д.Л. Герметичные металлокерамические соединения, Наука (2004).
- [38] Вейко В.П., Метев С.М. Лазерные технологии в микроэлектронике, Изд. Болгарской АН, София (1991).
- [39] Авраамов Ю.С., Шиганов И.Н., Шляпин А.Д. Сварка и модификация поверхности металлических композиционных материалов, ГИНФО (2002).
- [40] Лазерная техника и технология. В 7 кн. Кн. 1. Л17 // Физические основы технологических лазеров, Учебн. пособие для вузов, Изд. Высшая школа, Москва (1987).
- [41] Лазерная техника и технология. В 7 кн. Кн. 2 Л17. Инженерные основы создания технологических лазеров: Учебн. пособие для вузов, Изд. Высшая школа (1988).
- [42] Лазерная техника и технология. В 7 кн. Кн. 3. Л17. Методы поверхностной лазерной обработки: Учебн. пособие для вузов, Изд. Высшая школа, Москва (1987).
- [43] Лазерная техника и технология. В 7 кн. Кн. 4. Л17. Лазерная обработка неметаллических материалов: Учебн. пособие для вузов, Изд. Высшая школа, Москва (1987).
- [44] Лазерная техника и технология. В 7 кн. Кн. 5. Л17. Лазерная сварка металлов, Учебн. пособие для вузов, Высшая школа, Москва (1988).
- [45] Завойко О.С. Дослідження лазерного зміцнення колінчатих валів та механотермічної обробки при руйнуванні на втому та знос, Фізика і хімія твердого тіла, Т.15.№4 (2014).
- [46] Reyntiens S., Puers R.A review of focused ion beam applications in microsystems technology, Micromech. Microend (2001).
- [47] Mous D.J.W., Haitsma R.G., Butz T. et al. The novel ultrastable HVEE 3,5 Mv singletron accelerator for nanoprobe application, Nucl. Instr. and Meth, Vol. B (1997).
- [48] Завойко О.С. Теорія міжатомних перетворень покриттів, металів і сплавів фізичного матеріалознавства. Т.3., «Рута», Чернівці (2009).
- [49] Завойко О.С. Теоретичне матеріалознавство в теоріях міжатомних перетворень покриттів металів, сплавів, Т.4, «Рута», Чернівці (2012)..

A.S. Zavoiko

Dynamics of Properties of Laser Beams for Surface Hardening of Metals and Enrichment of Uranium and Transuranic Elements (Review)

Chernivtsi Department of National Technical University "KPI" Chernivtsi, Ukraine

In this article considered consequence scientific achievement in laser technology which carry out in last time, and actual in development electron treat equipment material analysis basic position warmth model evaporation and condensation film, sphere be form.

Discuss and analysis problem pass wave interaction and absorb energetic impuls situation, powerful condition on emission characteristics concentration source in they manyfoton ionisation and complex connection for the technology regim, and kreterial laser obtained. This problem developed practical making gas, solution dipping with obtained new composite tipe will continue of protective coating based on metals with new mechanical and physical-chemical process of need in laser technology.

Keywords: research experymental laser, condensation film, technology emission, efect manyfoton ionization.

УДК 621.762

ISSN 1729-4428

Г.А. Баглюк, А.А. Мамонова, Н.О. Уськова, О.В. Бездорожев Особливості структуроутворення при термічному синтезі порошків карбідосталі на основі шламових відходів підшипникових сталей

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
вул. Кржижановського 3, м. Київ, Україна

Розглянуті особливості структури та фазовий склад матеріалу брикетів, отриманих термічним синтезом із шихти, що складалася з порошків шламу, отриманого при шліфування роликів та обойм підшипників, гідриду титану та графіту. Показано, що в результаті синтезу при температурах 1150÷1200 °С фазовий склад отриманого сплаву включає головним чином фази карбіду титану, цементит та α-Fe. При введенні в шихту додатково карбіду бору останній в процесі термічного синтезу дисоціює, в результаті чого поряд з карбідом титану в сплаві ідентифікуються помітний вміст боридних фаз – TiB, TiB₂, Ti₂B₃ та FeB.

Ключові слова: карбідосталь, термічний синтез, композиційний порошок, карбід титану, карбід бору, шлам, дифрактограма, фазовий склад.

Стаття поступила до редакції 10.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Серед груп зносостійких матеріалів, що виготовляються з використанням методів порошкової металургії, в останні роки отримали широке поширення карбідосталі – композити, що складаються з карбідів з масовою долею останніх від 10 до 70%, та металевої зв'язки із, як правило, легваної сталі [1-5].

У якості металевої зв'язки карбідосталей найчастіше використовуються високолеговані інструментальні або нержавіючі сталі. У роботі [6] наводяться дані про використання в якості металевої складової карбідосталі сталі Гадфільда аустенітного класу.

В той же час, значний інтерес викликає можливість одержання карбідосталей зі зв'язками із економнолегованих вуглецевих сталей, а також зв'язками на основі металвміщуючих відходів машинобудування (зокрема – підшипникових сталей [7]), що дозволило б суттєво скоротити витрату дорогих легуючих елементів таких як вольфрам, нікель, ванадій і молібден.

Для реалізації процесу синтезу композитного порошку карбідосталі в [8, 9] був запропонований новий технологічний підхід, який полягає в тому, що, на відміну від традиційно використовуваних методів отримання карбідосталей, карбідна фаза не вводиться у вихідну шихту у вигляді порошку карбіда титану

[1, 2], а формується в процесі сплавоутворення при термічному синтезі із порошкових сумішей, що складаються із порошків титану, залізовуглецевого сплаву та вуглецю. Внаслідок наявності в системі Fe–Ti низькотемпературної евтектичної зони з температурою плавлення близько 1085 °С [10], при взаємодії такого сплаву з вуглецем, що входить в склад шихти, та враховуючи високу спорідненість титану до вуглецю, при нагріванні до температур, що перевищують 1085 °С можна очікувати активної взаємодії компонентів шихти, що супроводжується виділенням в результаті реакції часток карбіду титану.

В той же час представляється достатньо перспективною можливість застосування в якості твердої фази в карбідосталі також і дибориду титану, що відзначається вищими значеннями твердості та модуля Юнга у порівнянні з карбідною фазою титану. В результаті цього можна очікувати підвищених значень твердості та зносостійкості таких композитів.

Враховуючи вищенаведене, метою даної роботи було вивчення можливості термічного синтезу композиційних порошків карбідосталей із шихти, що складається із шламових відходів підшипникової сталі ШХ15, титану і вуглецю та дослідження впливу карбіду бору на особливості структуроутворення сплавів в процесі синтезу.

I. Матеріали та методики експерименту

Для вивчення можливості синтезу композитних порошків карбідосталі із застосуванням сталі марки ШХ15 в якості основного вихідного компонента як металевої зв'язки композиту, в експерименті використовувався шлам, отриманий в процесі шліфування роликів та обойм підшипників. Шламова суміш включає металеву складову власне підшипникової сталі, мастильно-охолоджуючу рідину (МОР) на основі водно-органічної емульсії, та

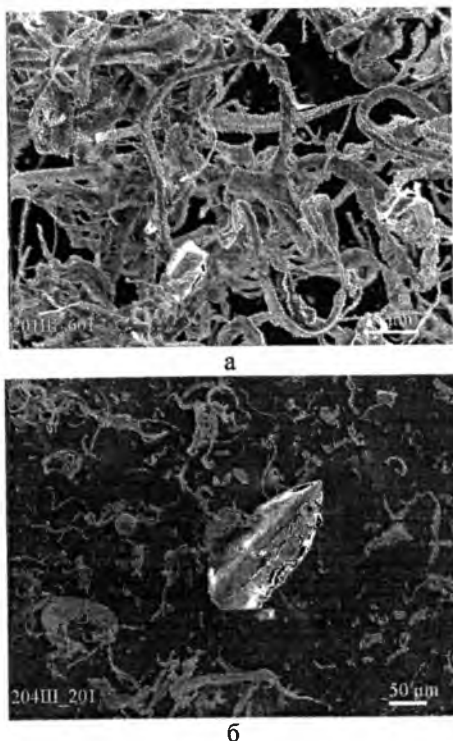


Рис. 1. Загальний вигляд порошку після шліфовки (а) та частинки абразиву в шламi (б).

включення порошків абразивного інструменту. На рис. 1, а представлена загальний вигляд частинок шліфувальних відходів підшипникової сталі, що представляють собою відносно короткі дискретні волоконподібні частинки різної об'ємної орієнтації.

Під час шліфування часточки абразиву із шліфувальних кругів залишаються в шламi. Хімічний аналіз показує, що масова доля нерозчинного залишку в продуктах шліфування роликів сягає 4÷8 % (мас.). Вигляд часточок абразиву (SiC , Al_2O_3), що залишається в шламi після шліфування показано на

рис. 1, б.

Вихідний шлам відпалювали при 950 °С в середовищі протічного водню і після відпалювання він мав наступний хімічний склад: С - 0,4; Сг - 0,5; Мп - 0,6; Si - 1,1; O_2 - 0,6 % (мас.), Fe та домішки – інше. Отриманий після відпалу порошок подрібнювали у кульовому млині та використовували в якості основи для термічного синтезу порошків карбідосталі.

Для експериментального дослідження процесів синтезу композиційних порошків готували вихідну шихту, що складалася з порошків відпаленого шламу, гідриду титану та вуглецю (шихта № 1, табл. 1).

Вихідні порошки змішували в кульовому млині та із отриманих сумішей під тиском 600 МПа пресували брикети, які потім спікали при температурі 1150 °С на протязі 1 години для проведення термічного синтезу.

Для оцінки впливу титанвміщуючої складової та карбиду бору на особливості структури та властивості композиційних порошків, отримані в результаті термічного синтезу брикети розмелювали, а отриманий порошок ділили на дві частини, першу з яких використовували для подальшої обробки без будь-яких добавок (шихта № 3, табл. 1), а до другої додавали 50 % (мас.) відпаленого шламу та 3 % порошку B_4C (шихта № 3). Із отриманої шихти двох компонентних складів під тиском 700 МПа пресували брикети, які потім спікали в печі Тамана при 1200 °С в середовищі аргону.

Дослідження особливостей мікроструктури вихідних порошків та отриманих спеків виконували на скануючому електронному мікроскопі JEOL Superprobe 733; рентгенофазовий аналіз зразків проводили на рентгенофазовому дифрактометрі ДРОН-3М в CoK_α випромінюванні методом покрокового сканування в діапазоні кутів $20^\circ\div 130^\circ$. Зразок під час аналізу обертався навколо своєї осі.

Розшифровку дифрактограм здійснювали за стандартною методикою з використанням картотеки ASTM. Вимірювання мікротвердості виконували на мікротвердометрі ПМТ-3 з алмазною пірамідкою при навантаженні 0,48 Н.

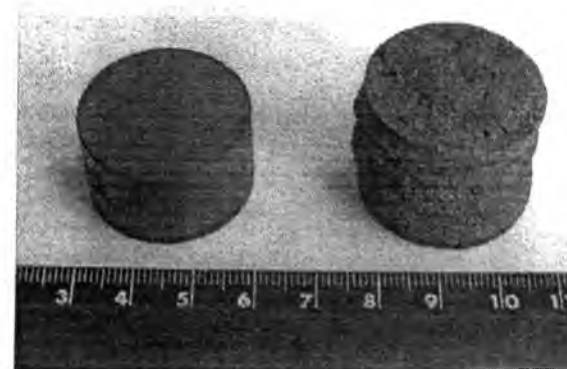
II. Результати експерименту та їх обговорення

В результаті здійснення термічного синтезу вихідних порошкових сумішей спостерігалася істотна зміна геометричній формі і розмірів вихідних

Таблиця 1

Номер шихти	Вміст компонентів, % (мас.)					Технологія обробки
	Шлам*	TiH_2	С	B_4C	Інше	
1	30	56	14	--	--	Термічний синтез (ТС)
2	30	56	14	--	--	ТС + спікання
3	47	--	--	3	50 % суміші № 2	ТС + спікання

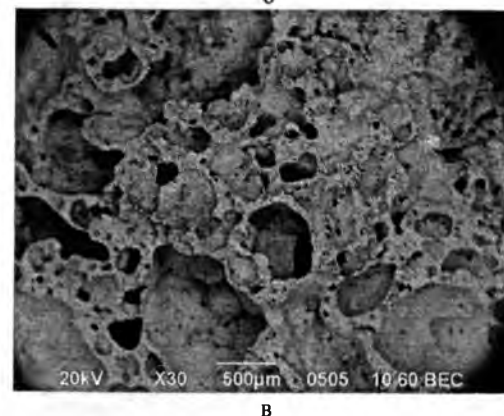
* Порошок, отриманий після відпалювання шламу від шліфування підшипникових сталей.



а



б



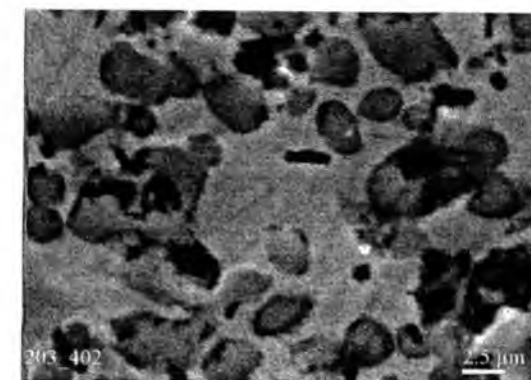
в

Рис. 2. Зовнішній вигляд (а) зразків до (ліворуч) та після (праворуч) реакційного термічного синтезу; макроструктура зразка після синтезу (б, в).

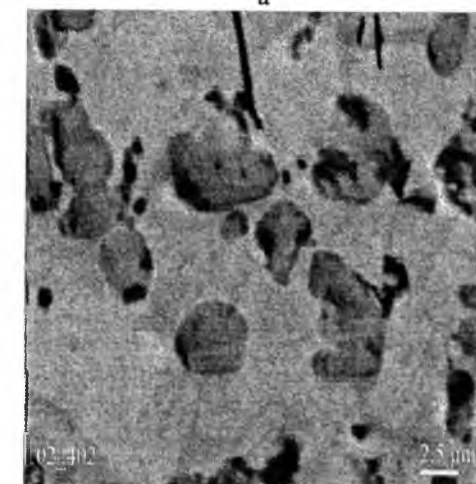
зразків, які після спікання являли собою досить міцні, але розділені на прошарки спеки, що нагадували за зовнішнім виглядом брикети одержувані при СВС (рис. 2, а). При цьому, після спікання спостерігається помітний об'ємний ріст пресовки, що супроводжується утворенням макропор та усадочних раковин (рис. 2, б, в).

Хімічний аналіз отриманих після синтезу спеків, показав, що загальний вміст вуглецю в останніх складає 13,2 % (мас.), а вільного вуглецю – 2,2 %. Середня мікротвердість зразків після термічного синтезу – 14÷17 ГПа.

Після спікання спресованих із отриманих порошків брикетів обох складів в печі Тамана їх мікроструктура характеризується відносно рівномірно розподіленими зернами твердої фази



а



б

Рис. 3. Мікроструктура зразків, спечених із шихти № 2 (а) та № 3.

розміром $0,5\div 3,0$ мкм, оточеними прошарками металевої зв'язки (рис. 3). Внаслідок суттєво більшого вмісту титанвміщуючої складової у шихті № 2, доля часток твердої фази у структурі брикетів, синтезованих з останньої (рис. 3, а), також помітно перевищує аналогічний показник для брикетів, спечених із шихти № 3 (рис. 3, б). Відзначається також наявність окремих включень вільного графіту розміром до 3 мкм.

Результати рентгенофазового аналізу показали, що на рентгенофазовому спектрі вихідних шламових відходів (до проведення відпалу) (рис. 4, а) фіксується істотне розширення комплексу рентгеновських відображень, що є результатом деформаційно-температурного впливу при обробці сталі шліфуванням. Дифракційна картина вихідних шламів представлена в основному структурами з ГЦК і ОЦК з істотно спотвореними кристалічними ґратками. Фіксуються також лінії вільного вуглецю. Розміті рефлекси незначної інтенсивності можуть представляти накладення рефлексів ряду з'єднань легуючих елементів сталі. Параметр ґраток ОЦК по рефлексі (211) складає 0,2858 нм, а ґраток ГЦК по рефлексі (311) – 0,3591 нм.

Наступне відпалювання шламу при 950 °С призводить до зняття спотворення кристалічних ґраток елементів сталі та підвищує рівень

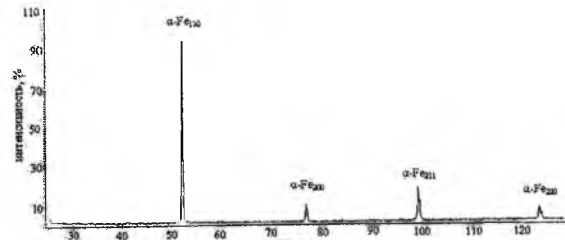


Рис. 4. Дифрактограми вихідного шламу (а) та порошку після його відпалювання (б).

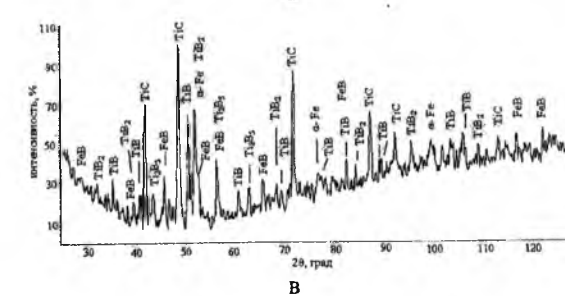
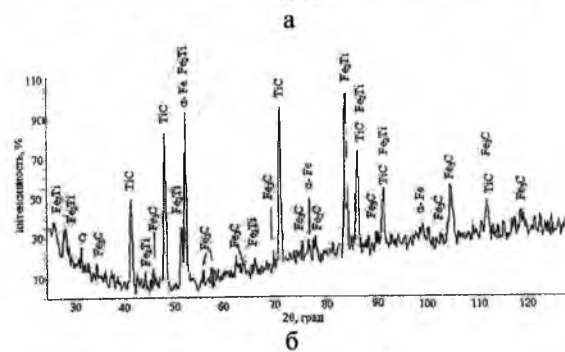
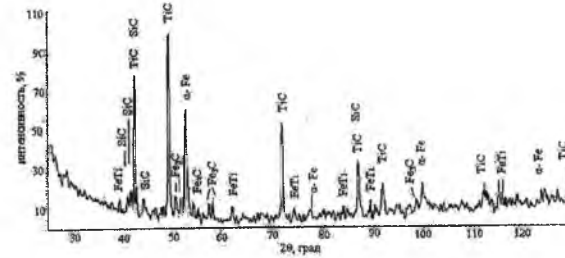


Рис. 5. Дифрактограми сплавів, синтезованих з шихти № 1 (а), № 2 (б) та №3 (в).

рівноважності стану відпаленої структури. Її рентгенівський спектр представлений серією інтенсивних ліній, кутове положення і співвідношенню інтенсивностей яких характеризує ОЦК ґратки α -Fe (рис. 4, б). Чіткий дублет лінії (220) феритної фази характеризує рівноважний стан системи.

Параметр кристалічних ґраток після відпалювання шламу збільшився до 0,2867 нм, що свідчить про розчинення в ґратках заліза легуючих елементів зі шламу. У невеликій кількості присутні вільний вуглець, карбіди Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , SiC та оксид Al_2O_3 .

Результати рентгеноструктурного аналізу сплаву, отриманого після термічного синтезу із шихти № 1, свідчать про його багатофазний склад (рис. 5 а, б, в),

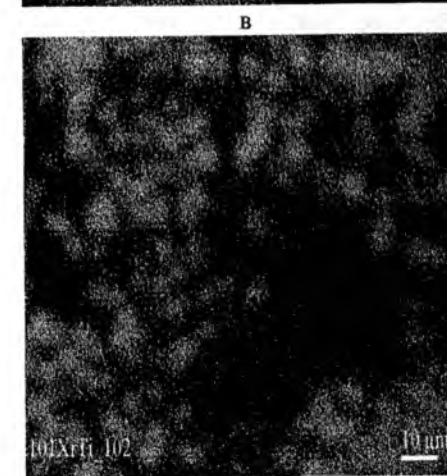
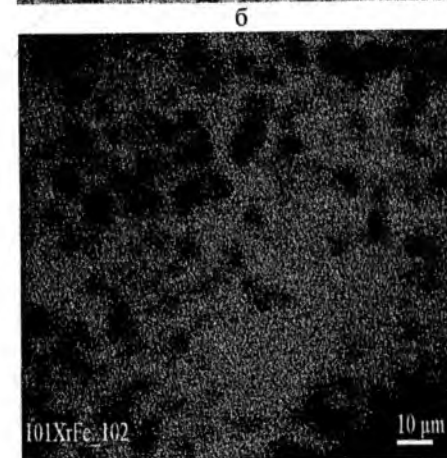
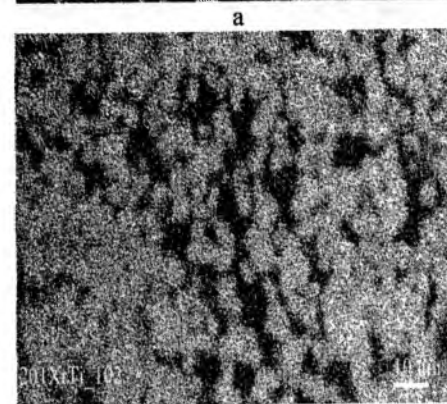
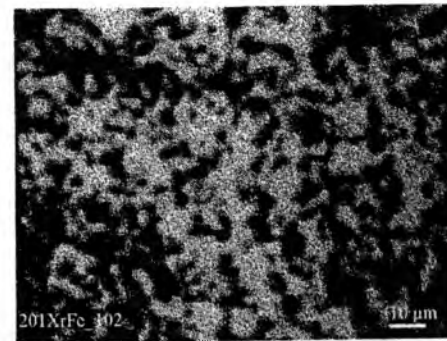


Рис. 6. Розподіл елементів в характерному рентгенівському випромінюванні заліза (а, в) та титану (б, г) в композиціях, виготовлених із шихти № 1 (а, б) та 3 (в, г).

Рентгенівський спектр сплаву представлений карбідними фазами TiC, SiC, Fe_3C , а також інтерметалідом FeTi. Переважною карбідною фазою є карбід титану TiC з періодом кристалічної ґратки $a = 0,4317$ нм. Феритна фаза α -Fe має період ґратки $a = 0,2865$ нм. Деяке зниження параметра ґратки α -Fe, що спостерігається в синтезованому сплаві, вочевидь пов'язано з розчиненням хрому в ґратках заліза, виходу кремнію з ґраток заліза і зв'язування його в карбід SiC. Розміта форма рефлексів α -Fe свідчить про наявність твердого розчину на основі фериту.

Після спікання отриманої шихти в печі Тамана фазовий склад сплаву дещо змінився (рис. 5, б). З карбідних фаз фіксуються TiC, як переважна фаза, з параметром ґратки $a = 0,4308$ нм, і цементитна фаза Fe_3C . Карбід SiC не виявлений, але ідентифікується вільний вуглець та інтерметалідна фаза Fe_2Ti . Параметр ґратки феритної фази $a = 0,2881$ нм вказує на утворення складного твердого розчину. Форма рефлексів α -Fe характеризує істотне спотворення кристалічних ґраток, характерне для напруженого стану матриці. Середня мікротвердість сплаву складала $16 \div 17$ ГПа.

В разі введення в шихту карбіду бора (шихта № 3) дифрактограма отриманого сплаву (рис. 5, в) вказує на збільшення кількості зміцнюючих фаз. Поряд з карбідом титану TiC присутні бориди TiB, TiB_2 , Ti_2B_5 та FeB. Переважна фаза – TiC з параметром ґратки $a = 0,431$ нм. Феритна матриця характеризується напруженим станом – лінії α -Fe розширені, а параметр ґратки $a = 0,2877$ вказує на наявність твердого розчину на основі α -Fe. Істотне збільшення параметру ґратки матриці очевидно пов'язано з розчиненням в останній кремнію з більшим атомним радіусом. Інтерметаліди в складі сплаву не виявлені.

Середня мікротвердість отриманого композиту складає 11-12 ГПа. Менші значення мікротвердості у порівнянні із сплавами, отриманими із шихт № 2 та 3, незважаючи на наявність більш твердих ніж TiC боридних фаз титану обумовлені суттєво меншим загальним вмістом твердих тугоплавких сполук.

Якісна оцінка розподілу елементів між матрицею і частками карбіду та дибориду титану шляхом мікрорентгеноспектрального сканування в характерному рентгенівському випромінюванні заліза та титану показала (рис. 6), що в карбідосталі, отриманої термічним синтезом із шихт № 1 та 3 має місце акомодация зерен твердої фази у місцях їхнього

зближення, хоча металевий прошарок між зернами значною мірою зберігається. Карбідні та боридні зерна рівномірно розподілені і відносно однорідні за розмірами.

Звертає на себе увагу, що середній розмір зерен твердої фази сплаву, отриманого із шихти № 3, дещо перевищує розмір відповідних зерен композитів, синтезованих з використанням шихт № 1 та 2 (рис. 3, б).

Після подрібнення отриманих в результаті термічного синтезу спеків були одержані композиційні порошки карбідосталей, які можуть бути ефективно застосовані як для нанесення високотвердих покриттів наприклад – методами газотермічного напилення, так і виготовлення об'ємних деталей шляхом спікання або гарячого пресування чи штампування.

Висновки

1. Показана ефективність використання термічного синтезу при відносно невисоких температурах із шихти, що включає шламові відходи підшипникових сталей, гідрид титану та графіт, для отримання композиційних порошків карбідосталей, що можуть використовуватися як для нанесення високотвердих покриттів, так і виготовлення об'ємних деталей методами порошкової металургії.
2. В разі використання виключно графіта, як вуглецьвміщуючої складової вихідної шихти, переважною фазою отриманого сплаву є карбід титану. При введенні в шихту додатково карбіду бору останній в процесі термічного синтезу дисоціює, в результаті чого поряд з карбідом титану в сплаві ідентифікуються помітний вміст боридних фаз – TiB, TiB_2 , Ti_2B_5 та FeB.

Баглюк Г.А. – заступник директора з наукової роботи, доктор технічних наук, старший науковий співробітник;
Мамонова А.А. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;
Уськова Н.О. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;
Бездорожев О.В. – молодший науковий співробітник.

- [1] Гуревич Ю. Г., Нарва В. К., Фраге Н. Р. Карбидостали. - М.: Металлургия, 1988. – 144 с.
- [2] Кюбарсепп Я. Твердые сплавы со стальной связкой. – Таллин: Валгус – ТГУ, 1991. – 164 с.
- [3] Martins I. M., Oliveira M., Carvalhinhos H. Wear Resistant High Speed Steel Matrix Composites // Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials. - Princeton, N. J. – 1992. – Vol. 6. – P. 213÷218.
- [4] Deshpande M. V. et al. Toughness Cermeted Carbide Material With Iron-Rich Binder for Steel Turning // Int. J. Refractory Metals Hard Mater. – 1997. – Vol. 15, No. 1÷3. – P.157÷162.
- [5] Oliveira M., Bolton D. Effect of Ceramic Particles on the Mechanical Properties of M3/2 High Speed Steel // Int. J. of Powder Metallurgy. –1996. – Vol. 32, No.1. – P.37÷49.
- [6] Яблокова О. В., Кульков С. Н., Панин В. Е. Формирование межфазной границы при спекании карбида титана со сталью Гадфильда // Порошковая металлургия. – 1985. – № 7. – С.37÷39.

- [7] Баглюк Г. А., Куровский В. Я. Износостойкий композит на основе шламовых отходов подшипникового производства // Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2006. – № 2. – С. 2÷3.
- [8] Баглюк Г. А., Позняк Л. О., Тихомиров С. В. Пат. 47662 А (Україна). Спосіб виготовлення виробів із порошкових композиційних матеріалів // – Бюл. № 7. 15.07.2002.
- [9] Baglyuk G. A., Pozniak L. A., Gumeniuk S. V. The Reseption of Wear-Resistant Steel Composites at the Expense of Carbide Phases Formation from Matrix Pseudo-Alloy: Proceedings of Conference Second International Conference "Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization" (16-20 September, 2002. Katsiveli-town, Crimea, Ukraine) / IPMS NANU. – К. 2002. – P.96-97.
- [10] Massalski T. B. Binary Alloy Phase Diagrams ASM International / T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak. – 1996. – 852 p.

G.A. Bagliuk, A.A. Mamonova, N.O. Uskova, A.V. Bezdorozhev

Features of Structure Formation During the Thermal Synthesis of Powders Carbide-Steels from Waste Sludge of Bearing Steels

Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, 3, Krzhyzhanovsky Str, Kyiv, Ukraine

The peculiarities of structure and phase composition of the briquettes material obtained by thermal fusion of the mixture consisting of a powder slurry obtained by grinding rollers and cone bearings, titanium hydride and graphite. It was shown that after synthesis at temperatures of 1150÷1200 °C phase composition of the obtained alloy includes mainly phases of titanium carbide, cementite and α -Fe. When boron carbide introduced into the mixture too, the last dissociates during thermal synthesis, resulting along with titanium carbide in the alloy significant content boride phases - TiB, TiB₂, Ti₂B₅ and FeB was identified.

Keywords: carbon, thermal fusion, composite powder, titanium carbide, boron carbide slurry, the diffraction pattern of the phase composition.

УДК 539.31

ISSN 1729-4428

І.Я. Петрик

Вплив твердофазових перетворень на пластичність сталей

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
бул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна, e-mail: iyap@ukr.net.

Проведено аналіз пластичності сталей в залежності від концентрації легуючого елемента. На прикладі дослідження границі міцності ($\sigma_{0,2}$) залізовуглецевих та залізхромових сталей показано, що пластичність металів залежить від твердофазових перетворень.

Ключові слова: пластичність, границя міцності, твердофазові перетворення, діаграма стану.

Стаття постуила до редакції 15.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Для опису механічних властивостей твердих тіл використовують різноманітні моделі: двохатомна та трьохатомна моделі твердих тіл, модель електронних зарядів, кінетична теорія міцності, модель пластичних твердих тіл, крихкого руйнування та ін. [1]. Кожна з цих моделей задовільно описує експериментальні результати міцнісних властивостей металів. Незважаючи на існування значної кількості моделей, відповіді на ряд запитань є суперечливі. Тому, дана робота присвячена аналізу сучасних уявлень про міцність і пластичність твердих тіл.

На даний час фізика міцності і пластичності базується на твердих переконаннях, що для зсуву атомних площин у кристалічній ґратці ідеальної будови необхідні високі навантаження. Невідповідність теоретичних розрахунків реальній міцності металів пояснюють наявністю дефектів – дислокацій.

Вважається, що при кімнатних температурах в реальних кристалах присутні дислокації, які і забезпечують пластичну деформацію кристалу при відносно невеликих зовнішніх напруженнях.

Узагальнення поглядів на міцність пластичних твердих тіл відображає якісна класична залежність опору зсуву від густини дефектів у металах (рис. 1).

Згідно класичної теорії міцність металу зростає із зменшенням густини дефектів (ділянка кривої 4-3, рис.1) та зростає із збільшенням дефектів (ділянка кривої 3-1, рис.1), тобто має мінімум в т. 3 (рис.1). Вирощування бездефектних кристалів металів при температурі вище 0 °К є неможливим у зв'язку з тепловим рухом молекул, тому виникнення дефектів в одиниці об'єму є високоймовірним. Із зменшенням розмірів монокристалів ймовірність виникнення дефектів знижується, що і спостерігається при

отриманні бездефектних віксерів («вусів»). Причому, із зменшенням діаметру «вусів» їх міцність зростає. Оскільки їх товщина $< 10^{-6}$ м і вони обмежені поверхнею з деформованим шаром близько 10 атомних площин то в даному випадку зусилля, яке ми прикладаємо, щоб зсунути атомні площини монокристала витрачається, в основному, на деформацію поверхні «вусів». Крім того, слід враховувати, що на поверхні металу можуть утворитися оксиди або інші хімічні сполуки [2].



Рис. 1. Якісна залежність опору зсуву від густини дефектів: 1 – технічні метали і сплави, 2 – полікристали чистих металів, 3 – масивні металічні монокристали, 4 – віксері або так звані «вуса».

Як альтернативу даній моделі, пластичність металів пов'язують із нестійкістю кристалічної ґратки, яка викликана зближенням атомів на відстань меншу за рівноважну. Згідно даної моделі, залежність опору зсуву від густини дефектів у металах зображено на рис.2.

Обидві моделі узгоджуються в тому, що із збільшенням густини дефектів міцність зростає. Тоді міцність аморфних металів має бути найвищою. Проте, модуль пружності аморфних металів менший

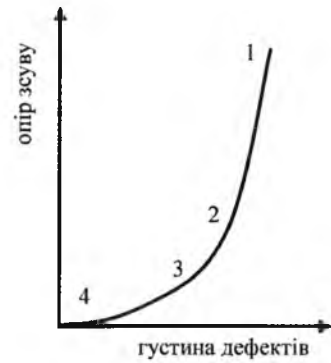


Рис. 2. Якісна залежність опору зсуву від густини дефектів: 1 – віксери або, так звані, «вуса», 2 – технічні метали і сплави, 3 – полікристали чистих металів, 4 – масивні металічні монокристали.

на 30 % в порівнянні з їх кристалічним аналогом [3]. Очевидно при досягненні певної густини дефектів міцність металів досягає максимуму і наступне їх збільшення приводить до зниження міцності.

I. Аналіз експериментальних даних та їх обговорення

Розглянемо границю міцності ($\sigma_{0,2}$) деяких чистих металів та бінарних сплавів. Наприклад, границя міцності для алюмінію рівна $4 - 6 \cdot 10^6$ Па [2]. Низька пластичність алюмінію пов'язана з низькою температурою плавлення (660°C). Для армо-заліза границя міцності рівна $27 \cdot 10^6$ Па [2] (температура плавлення Fe 1550°C). Не значна різниця у величині границі міцності при такій суттєвій різниці в температурах плавлення вказує на те, що в залізі включається якийсь механізм, який підвищує пластичність металу. Ймовірно, таким механізмом виступає поліморфне перетворення. Різниця між температурами плавлення алюмінію і поліморфного перетворення заліза (910°C) є незначною, а отже їх пластичність суттєво не відрізняється.

Найбільш широко застосовуються залізобуглецеві сплави, тому проведемо аналіз їх пластичності. Припустимо, що концентрація домішкових елементів незначна і вони присутні в однаковій кількості для кожної сталі, яку ми розглядаємо, тому міцність металів визначається тільки концентрацією вуглецю. Границя міцності при температурі 20°C для залізобуглецевих сталей в залежності від концентрації вуглецю змінюється в межах $200 - 900 \cdot 10^6$ Па [4]. Границя міцності сталі У8 є найбільшою і рівна $1230 \cdot 10^6$ Па [4]. Подальше збільшення вуглецю призводить до зменшення границі міцності. Для сталі У12 границя міцності при аналогічних умовах випробовування (20°C) рівна $325 \cdot 10^6$ Па [4]. Даний результат можна пояснити впливом твердофазових $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -перетворень.

Оскільки реальні метали є анізотропними то в результаті дії зовнішніх впливів (технологічних та експлуатаційних процесів) надана їм енергія (і, як

результат, зміна температури) передається не всьому матеріалу одночасно, а певному його об'єму, утворюючи таким чином флуктуації енергії (температури). За рахунок таких флуктуацій в мікрооб'ємах кристалічної ґратки заліза відбувається поліморфне $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -перетворення. В момент перебудови ґратки метал є надпластичним, оскільки його атоми можуть вільно переміщатися. Крім того, твердофазні перетворення є генераторами дефектів [5, 6], що в свою чергу, згідно класичної теорії, збільшує пластичність.

На діаграмі стану (рис.3) [7] видно, що для сталі з концентрацією вуглецю 0,8 % твердофазні перетворення відбуваються при сталій температурі. В той же час для сталей з іншою концентрацією вуглецю (доевтектоїдні чи заевтектоїдні сталі) перетворення ґратки відбуваються в інтервалі температур, що збільшує ймовірність твердофазових перетворень під впливом флуктуацій [8]. Отже, для сталі У8 ймовірність твердофазових $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -перетворення є мінімальною, що і забезпечує даній сталі найвищу міцність.

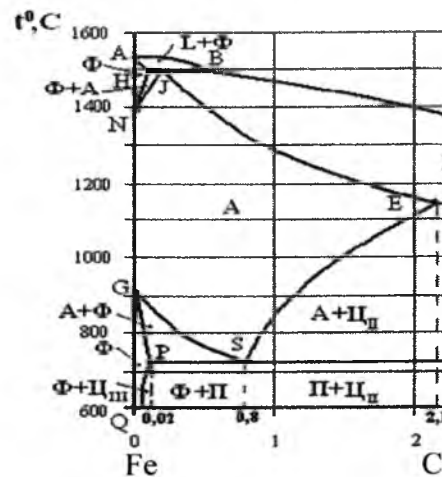


Рис. 3. Фрагмент діаграми стану Fe – C.

Дослідимо пластичність сталі в залежності від концентрації хрому. Так як і в попередньому випадку, припустимо, що концентрація домішкових елементів незначна і вони присутні в однаковій кількості для кожної сталі, яку ми розглядаємо, тому міцність сплавів визначається тільки концентрацією хрому. Границя міцності сталі 40X при температурі 20°C рівна $780 \cdot 10^6$ Па, при температурі 700°C – $140 \cdot 10^6$ Па, при температурі 1000°C – $24 \cdot 10^6$ Па [4]. Збільшення концентрації хрому до 13 % приводить до зменшення пластичності. Границя міцності сталі 40X13 при температурі 20°C рівна $1420 \cdot 10^6$ Па, при температурі 700°C – $225 \cdot 10^6$ Па, при температурі 1000°C – $51 \cdot 10^6$ Па. Згідно діаграми стану Fe – Cr (рис.4) при концентрації хрому до 12 % у сплаві можуть відбуватися твердофазні $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення заліза [4]. При збільшенні концентрації хрому сплав утворює неперервний ряд твердих розчинів в широкому концентраційному інтервалі аж до температури плавлення. Відсутність твердофазних перетворень в сталі 40X13, пояснює її низьку пластичність, яка

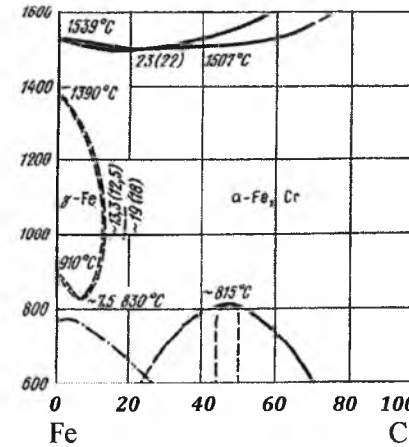


Рис. 4. Фрагмент діаграми стану Fe – Cr.

зберігається і при високих температурах.

Часто для зміцнення сталі використовують борування поверхневого шару. Аналіз діаграми стану показав, що при концентрації бору $> 30\%$ сплави мають високу міцність та жаростійкість, що добре узгоджується з експериментальними даними.

Проаналізуємо діаграму стану залізо-титанових сплавів. Міцність залізотитанових сплавів можна

пояснити відсутністю фазових перетворень. Залізо втрачає можливість поліморфних перетворень при концентрації титану 0,75 % [5, 7].

Залізо з титаном утворює хімічні сполуки TiFe_2 та TiFe з широкою областю гомогенності. Дані сполуки є стабільними в широкому діапазоні температур, що спричиняє високу їх крихкість. Сплави заліза з бором також є крихкими, оскільки мають стійкі хімічні сполуки Fe_2B , FeB . Крихкість борованих сталей є меншою порівняно з титановими, що ймовірно пов'язано із існуванням вужчої області гомогенних сполук. Залізохромові сталі не утворюють хімічних сполук, а отже і не мають високої крихкості.

Висновки

Пластичність та міцність металів пов'язані із твердофазовими $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -перетвореннями. Більшу пластичність мають сталі, в яких концентрація домішкових елементів дозволяє $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -перетворення. Використовуючи діаграми стану можна якісно оцінювати механічні властивості металів.

Петрик І.Я. – к.т.н., доцент.

- [1] Л.Ю. Козак. Пластичність металів і нестійкість кристалічної ґратки. (Івано-Франківськ: Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, 2004).
- [2] Б. Чалмерс. Физическое металловедение. Пер. с англ. под ред. А.К. Натансона. (Металлургия, М. 1963).
- [3] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. Пер. с японского под ред. И.Б. Кекало. (Металлургия, М. 1987).
- [4] В.Г. Сорокин, А.В. Волосникова, С.А. Вяткин и др. Марочник сталей и сплавов. (Машиностроение, М. 1980).
- [5] П.И. Мельник. Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах. (Металлургия, М. 1993).
- [6] І.Я. Петрик, І.В. Цідило, В.Я. Лобурак. Фізико-хімічні основи дефектоутворення металів. Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-4». – Київ 2012. С. 65-67.
- [7] Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 Т / Под ред. Н.П. Лякишева. – (Машиностроение, М. 1996).
- [8] І.Я. Петрик. Твердофазовые превращения как составляющая механизма пластичности металлов. Седьмая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» – п.г.т. Кацивели (АР Крым), 2012. С 164.

I.Ya. Petryk

Effect of Solid-Phase Transformations on Plasticity Steels

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15 Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine, E-mail: iyap@ukr.net.

Plasticity steels as dependence on concentration alloying element is researched. By example of researching ultimate strength ($\sigma_{0,2}$) iron-carbon and iron-chrome steels is shown, that plasticity of metals depend on the solid-phase transformations.

S.F. Korablov

Regeneration of Hard Alloy Wastes by Low Energy Consumption and Environmentally Friendly Hydrothermal Technology

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Krzhizhanovsky str., 3, 03680,
Ukraine, Kyiv-142, e-mail: sergiy2@yahoo.com

Hard alloys are indispensable material for many branches of modern industry. However, even with the base composition (WC-Co) they are quite expensive due to the limited natural resources of cobalt and the complexity of their production from the minerals. Therefore, the collection and recycling of hard alloys waste have not only scientific but practical importance, taking into account that the cost of production of 1 ton of alloy from recovered waste comes to 20% cheaper than in the core technology. Existing methods of hard alloys waste treatment have several disadvantages, the main of which are high power consumption and big load on the environment. As a result of this research a high-performance, low-energy consumption, eco-friendly way for recycling of hard alloys waste has been proposed. According to this technology, in a first step the WC powder, and the solution containing cobalt salts were obtained by autoclaving at 230 °C in a mixture of HCl-H₃PO₄-HNO₃ acids, and followed then metal cobalt recovery from hydrothermal solution at temperatures of 110 – 160 °C.

Keywords: hard alloy, waste, regeneration, autoclave, hydrothermal process

Стаття поступила до редакції 13.03.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Introduction

Cermets WC-Co often called hard alloy are widely used for industrial tools and construction applications due to their unique mechanical properties [1, 2]. These properties (hardness, strength, toughness and wear resistance) are based on that WC and Co most closely correspond to requirements for components from which composite is made namely complete wetting a refractory component (WC) by easily melted (Co), limited solubility of refractory component in the easily melted and practical insolubility of easily melted component in the refractory portion.

In order to receive the special properties the WC basis of hard alloy is subjected to doping. The most known additives are TiC, TaC, NbC. However, even in basic composition (WC-Co) the hard alloys are very expensive due to limited natural resources of Co in earth and complicated technology of preparation of products from mineral raw materials. On the other hand, 1 ton of products from regenerated hard alloy wastes has 20% low price [3].

There are several methods, and new methods for utilization of hard alloy wastes are developed from year to year, for example, exotic method based on the dispersion in water by electric discharge has been proposed [4]. At the same time methods that used in practice could be divided on 4 groups:

1) mechanical desintegration [5-6],

2) cobalt extraction by physico-metallurgical technique (Zn method - melting together with Zn, and subsequent sublimation in vacuum) [7-8],

3) cobalt extraction by hydrometallurgical chemical or electrochemical* methods. This group includes a lot of techniques [9-12],

4) chemical desintegration (oxidation-reduction-carbidization) [3, 13,14].

Obvious characters of all processes are:

a – high energy consumption (1,2,3*,4)

b – long duration (3,4)

c – high temperature (2,4)

d – restricted purity of products (1,2)

e – pollution of environment (2,3)

f – expensive reagents (3)

g – processing only for graded wastes (1,4)

Despite the fact that latter process applied only for graded wastes, but it is very efficient in processing of waste generation, that are formed during the production of synthetic diamonds, for example. Generally here two kinds of hard alloys with 6% of Co for press dies and with 15% of Co for supporting plates are used. Wastes from both are easily separated by size dies are small and plates are big. Scheme of such process, which long time has been used at Institute of Superhard Materials NASU is shown in Figure 1.

According to this technology hard alloy wastes after cleaning and washing were subjected to air oxidation and then to reduction/carbidization in hydrogen with

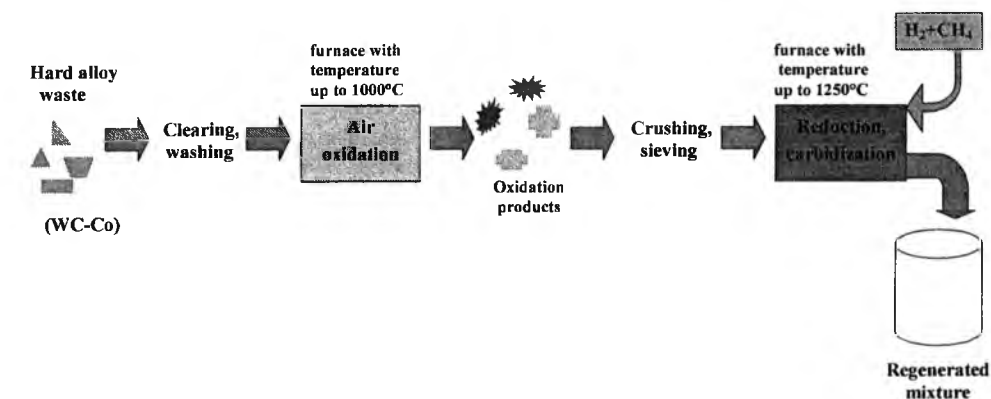


Fig. 1. Scheme of regeneration of WC-Co hard alloys waste.

precisely controlled amount of methane. For both main stages a low rate of process is main limitation (every stage requires at least 24 hours of exposure).

At research stage a limiting step was carbidization process of oxidized waste in hydrogen with a controlled amount of methane. However, during exploitation of this technology it is appeared that the limiting stage is the oxidation and the milling of the oxidized product due to low durability of equipment for these operations. In the air oxidation process at the temperature of 1000 °C the pans in which oxidation occurs are rapidly destroyed, and due to the high strength of the resulting oxides, milling equipment quickly became damaged.

On the other hand air oxidation could be replaced by autoclave hydrothermal oxidation [15]. Such process can be referred as thermochemical and has several obvious advantages. Since it is closed process therefore should be environmentally friendly, occurs at relatively low temperatures with high speeds that permits to reduce a processing time. Resulting product does not require significant energy expenses for grinding and has a high purity.

Except for mechanical desintegration process all above-mentioned recycling methods consist of at least two stages. Moreover, it well known that carbidization is most long and power-consuming stage. Elimination of this stage by etching under high pressure it is possible to separate metal matrix from the alloy base using special solutions that is economically favorable. For example, the authors [16] subjected to treatment a WC-20%Co hard alloy in concentrated HCl at 110 °C for 48h in order to separate cobalt and get a highly porous carcass of easily crushed WC. Most used sorts of hard alloy, however, contain the 6 or 15% of cobalt. Their character, in contrast with 20 % grade, is that most cobalt forms a γ -solid solution and few free Co there is at the grain boundaries.

Present research was devoted to recycling of hard alloy with 6% of cobalt (BK-6) (pieces of destroyed pistons of high pressure apparatus, 2-4 g weight). Such parts, after sintering compulsorily are subjected gas-static treatment, which makes them practically nonporous with a minimum amount of defects. Therefore, the recycling of such alloys is completely another problem then model

samples in [16].

I. Experimental procedures

Experiments were performed in a steel autoclave with a modified PTFE insert that had 80 ml volume that secured long exposure at 230 °C. Construction of autoclave is given in [17]. Experiments were performed in the hydrothermal fluid as well as in saturated steam (Fig. 2).

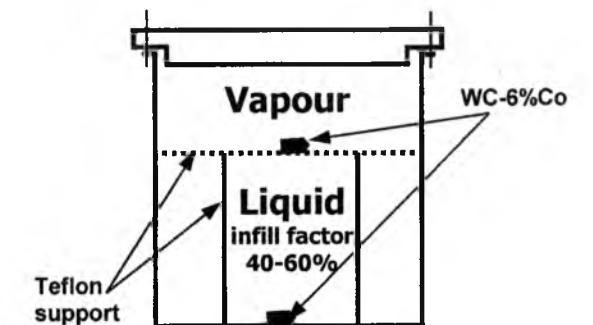


Fig. 2. Scheme of arrangement of samples in Teflon autoclave. Liquid-solid ratio was 4-6.

As source reagents were used ammonium hydroxide NH₄OH (25 % NH₃), hydrogen peroxide 30 % H₂O₂, muriatic acid 4, 6, 11.2 N and 37 % HCl, nitric acid 30 % HNO₃, phosphoric acid 85 % H₃PO₄, phosphorous acid 45 % H₃PO₃.

After the hydrothermal treatment, the reaction solution with the pieces of hard alloy and detached powder was treated in an ultrasonic bath for 10 min and then settled. Once the solution became clear it was separated from solid portion and studied by X-ray fluorescence analysis (XRF). Powder and solid pieces washed successively with distilled water and alcohol and dried at temperature of 90 °C.

In the case of complete extraction of Co the solid residue was easily ground in an agate mortar.

The resulting powders after hydrothermal treatment were investigated using scanning electron microscopy combined with energy dispersive analysis (SEM-EDX), X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence

analysis.

II. Results and discussion

Despite the fact that hard alloy starts to react with tested solutions even at the room temperature (colour of solutions is changed), but the rate of this process is such low (weight changes are undistinguished), that usually more than one-month exposure is required. The degree of conversion (extraction of cobalt) α was defined as the

$$\text{ratio: } \alpha = \frac{m_o - m_p}{m_1}, \text{ where } m_o - \text{mass of the sample}$$

before treatment, m_p - mass of the sample after treatment, m_1 - calculated mass of cobalt in the sample on the basis of its 6 % concentration.

The rate of process is increased at 200 °C in the autoclave conditions, but concentrated HCl as well as other tested solutions [18] was found as ineffective. Calculated process end is about 200 h.

Another results were obtained for HCl-HNO₃ mixture. Thus adding to the hydrothermal process oxidant (HNO₃) leads to the appearance of significant amounts of WO₃ (bright yellow powder) on the bottom of the autoclave. This greatly complicates the correct assessment of the degree of conversion (α) or does it even not possible in the case of addition of 5 mL HNO₃. In this case the sample was completely oxidized and destroyed already after three hours at 200 °C. Despite the fact that WO₃ was formed as main solid product, but distinguishable amount of black powder (WC) was also collected on the bottom of autoclave.

Hence the high temperature oxidation process can be replaced by highly efficient autoclave process at 200 °C in a mixture of HCl and HNO₃ acids.

On the other hand the processes of recovery and carbidization of WO₃ are quite energy consumable and prolonged. Therefore further efforts it was reasonable to spend on etching of cobalt phase at maximum possible preservation of WC carcass. Experiments were carried out at 230 °C maximum temperature for given construction of the autoclave.

Beside previously used mixture of HCl-HNO₃ as working solutions were applied also phosphorous acid, possessing strong reducing properties [19] or phosphoric acid, which dissolves a wide range of oxides at boiling [20-21]. Additive of each in the hydrothermal solution must slow down or even stop the formation of WO₃.

It should be noted that even in the case where degree of cobalt extraction (α) come near to 80 % the solid residue remains extremely strong which excludes the possibility of preparation of powder without using of special facilities.

If special reactant solution HCl-H₃PO₄-HNO₃ was used then as a result of hydrothermal interaction the whole cobalt phase (> 99 %) was completely transferred into solution for 30 h at 230 °C, and WC powder and easy destructible solid was collected on the bottom of the autoclave. While degree of extraction in hydrochloric acid at the same conditions was only 66 % and solid residue WC had extremely high strength.

The WC final product was identified by X-ray diffraction, X-ray fluorescence analysis and observed by scanning electron microscope (Fig. 3). In the X-ray spectrum of the powder sample only reflection from

tungsten carbide WC are visible (Fig. 3,a). A typical XRF spectrum of initial alloy, solid residue after the treatment and reaction solution after 100 % extraction of the cobalt corresponding mixture of phosphate and chloride of cobalt (CoCl₃ + Co₃(PO₄)₂ - 98.421 %) are shown in Figure 3,b. Morphological features of the original structure of the initial alloy and the processed product were studied using scanning electron microscopy (Fig. 3,c). It is seen that the alloy BK-6 had very fine grain structure and extracted grains have typical for tungsten carbide shape and size that varying from 300 nm to 3 microns (Fig. 3,d).

Taking into account that even when hydrothermal oxidation to WO₃ occurred, the cobalt phase is transferred into solution containing cobalt chlorides and it is known that cobalt salts solutions can be readily converted to metallic cobalt by hydrothermal recovery

conditions at 160 °C [22, 23] or even at 110 °C [24], then regeneration method of hard alloys waste based on autoclave processes and allowing to process not sorted waste such as destroyed press dies and supporting plates after diamond synthesis has been developed.

Conclusion

As a result of this research highly effective, energy-saving and environmentally friendly autoclave process that allows recycling of not sorted waste of WC - Co hard alloys was developed.

Кораблов С.Ф. - к. т. н., ст. н. с.

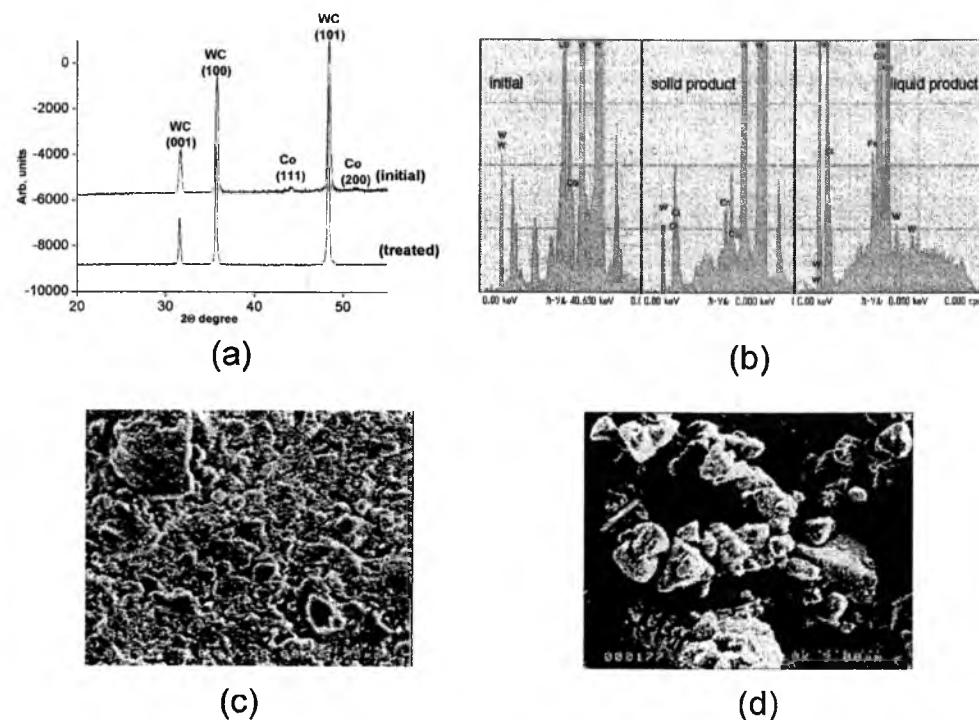


Fig. 3. Results of XRD analysis (a), X-ray fluorescence (b) of initial WC - 6% Co and extracted WC shown in SEM images (c) and (d) respectively.

- [1] Р. Киффер, Ф. Бенезовский, Твердые сплавы. (Металлургия, Москва, 1971).
- [2] Керметы, под ред. Тинккло Дж. Р. и Крэндала У.Б. (Изд-во иностр. лит., Москва, 1962).
- [3] В.П. Бондаренко, Л.М. Мартынова, Э.Г. Павлоцкая, Инструментальный світ. (3), 52 (1998).
- [4] A.D. Drovnik, A.D. Verkhoturov, Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 47(7-8), 486 (2008).
- [5] E.L. Fokina, N.I. Budim, V.G. Kochnev, G.G. Chernik, J. Mater. Sci. (39), 5217 (2004).
- [6] L.F. Bilenko, L.I. Blekhman, N.B. Rzhankova et al., Metallurgist. 52(11-12), 719 (2008).
- [7] M. G. Park, J. K. Han, Taehan Kumsok Hakhoechi. 30(8), 996 (1992).
- [8] K. Hirose and I. Aoki, 1st Int. Conf. Process. Mater. Prop. (Miner. Met. Mater. Soc: Warrendale, PA, 1993) p. 845.
- [9] M. H. Ghandehari, J. K. Faulkner and M. Schussler, J. Electrochem. Soc. 129(12), 2666 (1982).
- [10] A. I. Nikolaev, N. G. Maiorov, V. K. Kopkov, Russian Journal of Applied Chemistry (74), 363 (2001).
- [11] А. А. Паллант, А. М. Левин, В. А. Брюквин, Цветные металлы (8), 42 (1999).
- [12] В.В. Малышев, С.А. Бутов, А.И. Габ, Н.Н. Ускова, Т.Г. Грицай, Экологические и ресурсосбережение. (3), 33 (2003).
- [13] В.П. Бондаренко, Л.М. Мартинова, І.В. Епик, С.Ф. Кораблев, Декларацийний патент на винахід №36550 А 16.04.2001 Бюллетень №3.
- [14] В.П. Бондаренко, Л.М. Мартынова, С.Ф. Кораблев, Инструментальный світ (8), 4 (2000).
- [15] S. Korablov, M. Yoshimura, Corrosion Science (45) 531 (2003).
- [16] R. Sasai, A. Santo, T. Shimizu, T. Kojima, and H. Itoh, Waste Management and the Environment, Transaction: Ecology and the Environment. (56) 13 (2002).
- [17] Л.Р. Вишняков, С.Ф. Кораблев, Композиты и наноструктуры (1) 2 (2011).
- [18] S. Yin, N. Yamasaki, K. Yanagisawa, H. Hirose, M. Kobayashi, Proceedings of First International Conference on Solvo-Thermal Reactions (Takamatsu Japan, 1994), p. 65.
- [19] Н.Л. Глинка, Общая химия (Химия, Ленинград, 1980).
- [20] С. Ф. Карманенко, А. А. Семенов, В. Н. Леонов и др., Журнал технической физики 70(4), 63 (2000).
- [21] К. Сангвал, Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение (Мир, Москва, 1990).
- [22] By-Qin Xie, Y. Qian, S. Zhang, S. Fu, W. Yu, European Journal of Inorganic Chemistry 2006(12), 2454 (2006).
- [23] Y. D. Li, L. Q. Li, H. W. Liao and H. R. Wang, J. Mater. Chem. (9), 2675 (1999).
- [24] L.-P. Zhu, H.-M. Xiao, W.-D. Zhang, Y. Yang and S.-Y. Fu, Cryst. Growth Des. 8(4), 1113 (2008).

С.Ф. Корабльов

Переробка відходів твердих сплавів WC-Co за допомогою екологічно чистого автоклавного методу при помірному споживанні енергії.*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, Київ-142, Україна,
03680, вул. Кржижановського 3*

Тверді сплави є незамінним матеріалом в багатьох галузях сучасної промисловості. Проте, навіть у базовій композиції (WC-Co) вони досить дорогі через обмеженість природних ресурсів кобальту і складності їх виробництва з мінеральної сировини. Тому питання збору та переробки відходів твердих сплавів мають як наукове так і практичне значення, беручи до уваги, що вартість виробництва 1 тонни сплаву з відновлених відходів обходиться на 20 % дешевше, ніж по основній технології. Існуючі методи переробки відходів твердих сплавів мають ряд недоліків, основними з яких є високе енергоспоживання і велике навантаження на екологію. В результаті проведених досліджень був запропонований високоефективний, енергетично низькозатратний, екологічно чистий спосіб переробки відходів твердих сплавів. Відповідно до цієї технології на першій стадії порошок WC і розчин який містить солі кобальту був отриманий в результаті автоклавної обробки при 230 °C в суміші HCl-H₃PO₄-HNO₃ кислот, після чого металевий кобальт може бути легко виділений з розчину за допомогою гидротермального відновлення при температурах 110 - 160 °C.

Ключові слова: твердий сплав, відходи, регенерація, автоклав, гидротермальний процес.

PACS: 75.50.Gg, 81.07.Wx, 61.46.Df, 61.05.cf

ISSN 1729-4428

В.С. Бушкова, Б.К. Остафійчук, Ю.М. Тафійчук, І.П. Яремій

Синтез нанорозмірних порошоків зі структурою перовскиту*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: bushkovavira@rambler.ru*

В даній роботі синтезовано методом золь-гель за участі автогоріння та досліджено порошки ортофериту лантану. Після проведеного спікання за температури 1123 К отримано тільки одну фазу, що відповідала твердому розчину LaFeO₃. Встановлено, що отримані порошки агломеровані, а розмір їх кристалітів не перевищує 50 нм. Досліджено процеси фазових перетворень та хімічних реакцій, що супроводжують нагрівання синтезованого матеріалу в діапазоні температур 298 – 1173 К. Показано, що під час нагрівання порошку за температури 1043 К відбувається процес формування фази LaFeO₃.

Ключові слова: золь-гель технологія, ферит лантану, нанорозмірні порошки, агломерати, термічна реакція.

Стаття поступила до редакції 12.06.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Структурний тип перовскиту із загальною формулою ABO₃ є одним із найпоширеніших серед неорганічних речовин, оскільки реалізується в величезному числі оксидних систем (наприклад, A = Ca, Sr, Ba, Pb, La, Pr, Nd, Gd; B = Al, Cr, Mn, Fe, Ti) [1-3]. Кількість сполук із перовскитоподібною структурою значно розширюється внаслідок можливості ізо- чи гетероморфного заміщення йонів, що веде до утворення широкого класу речовин, так званих подвійних перовскитів.

Особливістю перовскитної структури є її здатність до можливих комбінацій із фрагментами інших структур, в результаті чого можуть виникати нові каркасні або шаруваті композитні структури. Тверді розчини зі структурою перовскиту викликають підвищений інтерес у зв'язку з особливостями фізичних і хімічних властивостей досліджуваних систем, в тому числі, в зв'язку з дослідженнями таких важливих явищ як високотемпературна надпровідність, ефект колосального магнітоопору, киснева проникність, електрична провідність, каталітична активність [4].

Ідеальна елементарна комірка перовскитної сполуки має кубічну структуру, однак серед простих та подвійних перовскитів зустрічаються сполуки із тетрагональними, ромбічними, ромбоедричними, моноклінними та триклінними структурами. Значне різноманіття хімічних елементів, що можуть утворювати сполуки зі структурою перовскиту, різноманітність типів деформації, здатність до утворення як катіон- так і

аніондефіцитних структур, приводять до надзвичайно широкого спектру їх фізичних властивостей. Серед перовскитних матеріалів зустрічаються такі явища як сегнето- та п'єзоелектричність, висока електронна та йонна провідність, фери- і антиферимагнетизм, колосальний магніторезистивний ефект, надпровідність.

Вирішальну роль відіграють кристали з перовскитною структурою в п'єзо- та електро-керамічній промисловості, широко використовуються як функціональні матеріали електронної техніки та лазерні матеріали, сенсори та каталізатори, знаходять дедалі ширше застосування в твердотільних оксидних паливних елементах [5].

На сьогодні серед дослідників, як із кристалографічної точки зору, так і з точки зору дослідження впливу структурних параметрів на фізичні властивості матеріалів, викликає зацікавлення технологія отримання матеріалів зі структурою перовскиту.

Останнім часом значний інтерес представляє отримання та дослідження нанопорошків ортофериту LaFeO₃ з перовскитоподібною структурою [6-8], який володіє широким набором важливих для застосування властивостей, а саме: завдяки кисневій проникності і високій електричній провідності є перспективним матеріалом для створення газових сенсорів і електродів твердооксидних паливних елементів, вони добре себе зарекомендували і в якості каталізаторів повного окислення в різних реакціях газоочистки.

В даний час для синтезу феромагнітних оксидних матеріалів велика увага приділяється хімічним методам гомогенізації феритоутворюючих

компонентів, що забезпечує високу хімічну однорідність і активність порошків. Найбільш перспективним, економічним та екологічно чистим є золь-гель метод, що дозволяє отримувати високодисперсні порошки, волокна або тонкі плівки з розчинів при температурах нижчих, ніж у випадку традиційного твердофазного способу синтезу складних оксидних систем.

Згідно з літературними даними [9, 10], метод золь-гель за участі автогоріння не використовувався для отримання нанокристалів цього з'єднання.

Метою даної роботи є розробка модифікації золь-гель технології за участі автогоріння в процесі отримання нанорозмірних порошків складу LaFeO_3 .

I. Експериментальна частина

У даній роботі оксидну сполуку LaFeO_3 було синтезовано за допомогою методу золь-гель за участі автогоріння. При синтезі фериту лантану для отримання золю використано 0,01 моля нітрату лантану, 0,01 моля нітрату заліза та 0,02 моля лимонної кислоти. Кожний з нітратів та лимонну кислоту було розчинено в дистильованій воді, враховуючи молярне відношення нітратів металів до лимонної кислоти 1:1.

Для регулювання рівня $pH=7$ до змішаного розчину додано невелику кількість 25%-го водного розчину аміаку. Нейтралізація дисперсійного середовища призводить до інтенсивного утворення агрегатів частинок. Після цього отриманий розчин випаровувався при $T=403\text{ K}$ протягом тривалого часу, після чого відбувся процес автогоріння ксерогелю, в результаті якого було отримано нанорозмірні порошки.

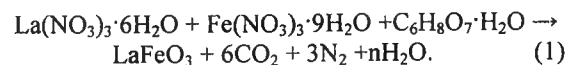
Фазовий склад контролювався за допомогою рентгеноструктурного аналізу, який проводився на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням $\text{Cu}(K\alpha)$ -випромінювання в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Морфологію порошку досліджено за допомогою растрового електронного мікроскопа NeoScore JSM-5000 виробництва JEOL.

Термічний аналіз фериту лантану проведено за допомогою синхронного термічного аналізатора STA 449 F3 Jupiter у режимі лінійного нагріву зі швидкістю $10\text{ град}\cdot\text{хв}^{-1}$ в інтервалі температур $298 - 1173\text{ K}$, в результаті якого експериментально отримані криві диференціального термічного аналізу (ДТА) і термогравіметричного аналізу (ТГ). Зміна маси при нагріванні визначалася з точністю 10^{-6} кг .

II. Результати досліджень та їх обговорення

Серед різних методів отримання нанорозмірних порошкових матеріалів, велику увагу привернув до себе золь-гель метод за участі автогоріння. У роботі [11] описано особливості синтезу за допомогою вказаної технології складних оксидних систем зі

структурою шпінелі. Ортоферит лантану, який має перовскитну структуру просторової групи $Pbnt$, утворюється внаслідок проходження хімічної реакції:



Експериментальну рентгенівську дифрактограму отриманого порошку після проходження процесу автогоріння наведено на рис. 1. В основному, дифрактограма показує наявність кристалічної фази, що відповідає фазі фериту лантану з орторомбічною перовскитною структурою. Проте, на рис. 1 спостерігаються додаткові рефлекси, які, як виявилось, відповідають фазі оксиду лантану La_2O_3 . Крім цього, на вказаній дифрактограмі зафіксовано наявність фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ гексагональної структури. Це свідчить про те, що для формування порошків ортофериту лантану, швидше за все, не достатньо дуже короткого часу (декілька секунд), протягом якого безпосередньо відбувається процес автогоріння ксерогелю.

З метою отримання однофазного LaFeO_3 проведено спікання порошків за температури 1123 K протягом 1 години. В результаті чого, внаслідок повторного рентгеноструктурного аналізу, було отримано тільки одну фазу, що відповідала твердому розчину ортофериту лантану (рис. 2). Таким чином, за температури 1123 K оксиди лантана та заліза розташовуються по вакансіях кристалічної ґратки

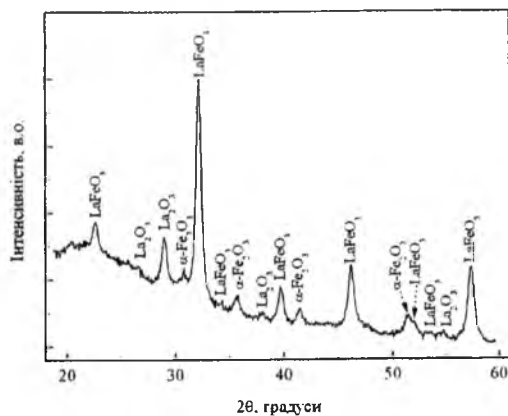


Рис. 1. Дифрактограма порошку фериту лантану.

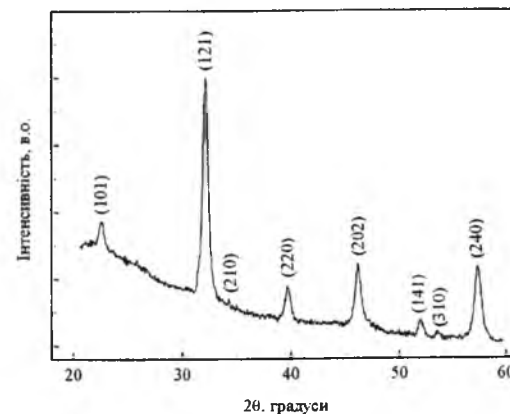


Рис. 2. Дифрактограма відпаленого LaFeO_3 .

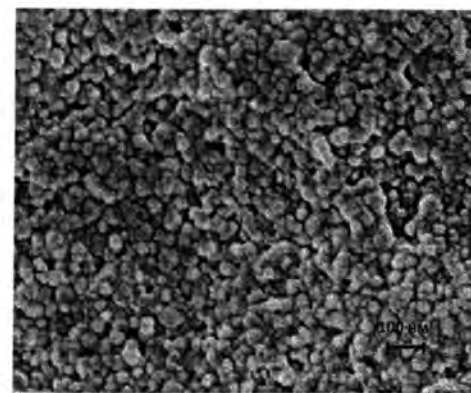


Рис. 3. Мікрофотографія феритового порошку.

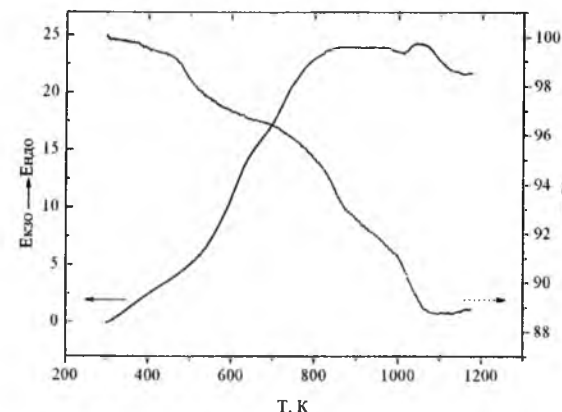


Рис. 4. ДТА-ТГ криві LaFeO_3 .

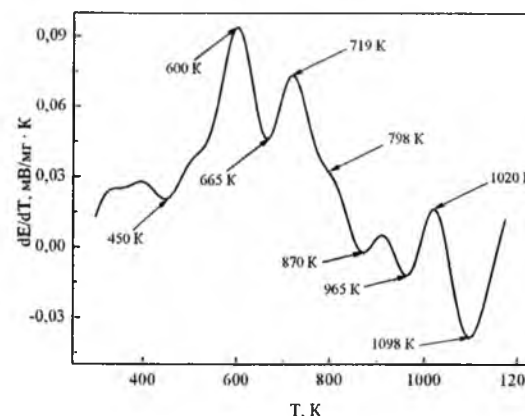


Рис. 5. Температурна залежність похідної ДТА-кривої для фериту лантану.

фериту лантану [12].

Середній діаметр частинок порошкоподібного LaFeO_3 встановлено з використанням формули Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (2)$$

де β – ефективна півширина піку дифракції рентгенівських променів з довжиною хвилі λ на куті θ . Результат розрахунків показав, що розмір областей когерентного розсіювання знаходиться в діапазоні $25 - 45\text{ нм}$.

Відомо, що частинки порошкоподібного продукту, отриманого золь-гель методом, як правило, агломеровані, що впливає на фізико-хімічні і механічні властивості матеріалу. На процес агломерації частинок оксидів металів, впливають концентрації вихідних реагентів, кислотність середовища, присутність поверхнево-активних речовин, температура, природа розчинника та інші чинники, тому досить важко однозначно встановити причину агломерації.

Дослідження методом електронної мікроскопії показали, що порошки фериту лантану агломеровані, а розмір їх кристалітів після спікання за температури 1123 K не перевищує 50 нм (рис. 3).

Для ідентифікації теплових явищ і процесів, що їх обумовлюють, було досліджено синтезований матеріал методом ДТА і ТГ-аналізу.

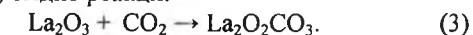
Диференціальний термоаналіз отриманого порошку після проходження процесу автогоріння (рис. 4) не показав явно виражених інтенсивних за величиною термо ефектів, тому було проведено додаткове диференціювання отриманих ДТА-даних (рис. 5), що дозволило з високою точністю встановити температуру початку термічних ефектів.

На рис. 5 представлено температурну залежність похідної dE/dT різниці показів термодари в еталоні та досліджуваному зразку. В даному випадку на термограмі спостерігаються інтенсивні мінімуми та максимуми, які відповідають за тривалість термо ефектів.

Судячи з рис. 5, нагрівання порошків LaFeO_3 до температури близько 450 K викликає початок ендотермічного ефекту. Даний ефект закінчується за температури 600 K та супроводжується втратою маси зразка $2,2\%$ (рис. 4). Вказаний ендоефект зумовлений десорбцією адсорбованої води [13].

При подальшому нагріванні порошків до значно вищих температур, виникає ще один ефект, на який витрачається тепло. Однак, в даному випадку ендоефект практично не супроводжується зміною маси порошку. З літературних джерел [14] відомо, що для ортофериту лантану $T \approx 700\text{ K}$ є температурою Нееля. А це значить, що термо ефект в діапазоні температур $665\text{ K} - 719\text{ K}$ може вказувати на магнітний перехід: феримагнетик – парамагнетик.

У третьому діапазоні температур $798\text{ K} - 840\text{ K}$ спостерігається невеликий екзотермічний пік. Автори роботи [15] встановили, що при нагріванні оксиду лантану за температури близько 800 K відбувається екзотермічний процес карбонізації, внаслідок якого формується фаза діоксикарбоната лантану ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) згідно реакції:

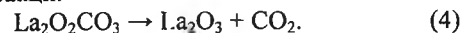


Таким чином, даний термо ефект пов'язаний з кристалізацією діоксикарбоната лантану. Разом з цим, у вказаній області температур відбувається зміна маси $1,9\%$, що, ймовірно, пов'язано з ліквідацією дрібних пор між частинками в агломератах.

На рис. 4 в інтервалі температур $965\text{ K} - 1020\text{ K}$ спостерігається чіткий ендотермічний пік, який

плавно переходить у екзотермічний пік за температур 1020 К – 1098 К, що підтверджує хід кривої (рис. 5). Крім цього, ендотермічний ефект супроводжується зменшенням ваги 2,8 %.

Слід зауважити, що в роботі [15] у діапазоні температур 973 К – 1023 К зафіксовано розклад диоксида карбоната лантану з проходженням ендотермічної реакції:



За таких умов при подальшому нагріванні оксид лантану вступає в реакцію з оксидом заліза, що призводить до формування фази LaFeO_3 , про що свідчить за температури 1043 К екзотермічний пік на ДТА-кривій (рис. 4).

Висновки

Таким чином, в даній роботі методом золь-гель за

участі автогоріння отримано та досліджено з використанням рентгеноструктурного та термічного аналізів феритові порошки складу LaFeO_3 . Середній розмір частинок порошкоподібного ортофериту не перевищує 50 нм, що підтверджує результат проведеної електронної мікроскопії.

Проведений аналіз ДТА-кривих дав переконливі докази, що за допомогою технології золь-гель за участі автогоріння з наступним відпалом за температури 1123 К одержано зразки з молекулярною формулою LaFeO_3 . Ці спостереження можна співставити з результатами, отриманими внаслідок проведення рентгеноструктурного аналізу, які підтверджують утворення перовскитної кристалічної фази ферриту лантану просторової групи $Pbnm$.

- [1] Shen Hui, XU Jiayue, W.U. Anhua, Journal of Rare Earths 28(3), 416 (2010).
- [2] S.M. Khetre, H.V. Jadhav, S.R. Bhamane, Rasayan J. Chem. 2(1), 174 (2009).
- [3] F. Deganello, G. Marci, G. Deganello, Journal of the European Ceramic Society 29, 439 (2009).
- [4] D. Munoz, N.M. Harrison, F. Illas, Physical Review B 69, 085115 (2004).
- [5] Z.H. Chi, C.J. Xiao, S.M. Feng, F.Y. Li, C.Q. Jina, Journal of Applied Physics 98, 103519 (2005).
- [6] Jinxian Wang, Xiangting Dong, Zhen Qu, Guixia Liu, Wensheng Yu, Modern Applied Science 3(9), 65 (2009).
- [7] J. Chandradass, Ki Hyeon Kim, Materials Chemistry and Physics 122(2), 329 (2010).
- [8] M. Sivakumar, A. Gedanken, W. Zhong, Y.H. Jiang, Y.W. Du, I. Brukental, D. Bhattacharya, Y. Yeshurun, I. Nowik, Journal of Materials Chemistry 14, 764 (2004).
- [9] M.J. Kakihana, Sol-Gel Sci. Technol. 6(1), 7 (1996).
- [10] Sumio Sakka. Sol-Gel Science and Technology. Processing, Characterization and Applications (Hiromitsu Kozuka Kansai University Suita, Osaka, 2012).
- [11] A. Kopaev, 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).
- [12] Yeon Hwang, Dae Sik Kang, Mi Hye Park, Journal of Ceramic Processing Research 11(3), 397 (2010).
- [13] S. Thirumalairajan, K. Girija, I. Ganesh, D. Mangalara, C. Viswanathan, A. Balamurugan, N. Ponpandian, Chemical Engineering Journal 209, 420 (2012).
- [14] Q. Zhang, F. Saito, Journal Materials Science 36, 2287 (2001).
- [15] B. Bakiz, F. Guinneton, M. Arab, A. Benhachemi, S. Villain, P. Satre, J.R. Gavarrı, Advances in Materials Science and Engineering 201, 360597 (2010).

V.S. Bushkova, B.K. Ostafiychuk, Yu.M. Tafiychuk, I.P. Yaremiy

Synthesis of Nanosized Powders with the Structure of Perovskite

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

The aim of this work was to create and study of ferrite lanthanum powders, using sol-gel technology with participation of auto-combustion. After the sintering at a temperature of 1123 K only one phase, which corresponded to the solid solution LaFeO_3 , was obtained. It was found that obtained powders were agglomerated, and the size of the crystallites were less than 50 nm. It was researched the processes of phase transitions and chemical reactions, which the heating of synthesized material in the temperature range 298 - 1173 K accompany. It was shown that the process of forming of LaFeO_3 phase occurs by heating the powder at a temperature of 1043 K.

Keywords: sol-gel technology, lanthanum ferrite, nanoscale powders, agglomerates, thermal reaction.

УДК 621.891+621.89+621.567

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко, М.Б. Складанюк, Л.М. Солтис

Металізація вуглецевих волокон подвійними та потрійними мідними композиціями

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
Тел. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: orijant@gmail.com

Розглянуті теоретичні основи фізико-хімії та технології нанесення одно- та двошарового покриття на основі $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$, Ni^0+P , Pb^0 на поверхні карбонізованих за 1123 К вуглецевих волокон. Досліджено зміни в кристалічній структурі поверхневих шарів при покритті карбонізованих волокон міддю, яке здійснювалося у процесі металізації за модифікованою формальдегідною та цинковою технологіями. Встановлено, що вміст міді у покритті мідь – оксиди міді можна збільшити за рахунок двошарового покриття по чергово цинковим та модифікованим формальдегідним способами.

Ключові слова: карбонові волокна, полімерні композити, ніколювання, мідніння, свинцювання.

Стаття поступила до редакції 15.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

1. Відомі антифрикційні полімерні композиції на основі поліаміду П-54, що армовані порошками металів Cu_2O [1], бронз [2], Cu^0 [3], Cu^0+Ni^0 [4], $\text{Cu}^0+\text{Ni}^0+\text{Ga}^0+\text{In}+\text{MoS}_2$ [5]. Створення ХМА-технології [6-9] та самозмашувальних антифрикційних матеріалів на основі карбонізованих вуглецевих волокон та полімерів [10-30] дозволило значно підвищити зносостійкість у 1,5-30 разів і термін та надійність роботи ущільнювальних елементів з цих матеріалів. Але є потенціальні можливості таких матеріалів у ще більшому зростанні ресурсу роботи ущільнювальних елементів компресорів, реакторів, помп та інших машин і механізмів шляхом багатошарового покриття поверхонь наповнювачів – вуглецевих волокон – подвійними та потрійними композиціями металів Cu^0 , Ni^0 , Pb^0 , Fe^0 та введення їх у полімерну матрицю антифрикційних матеріалів.

2. Фізико-хімія та технологія міднення та ніколювання карбонізованих волокон (КВ) розглянуті у [7, 31-34], при цьому ретельно вивчена відома формальдегідна технологія та розроблені модифікована формальдегідна і цинкова технології міднення неграфітованих волокон, зокрема, і багатошарові покриття із застосуванням сумісно цинкової та модифікованої формальдегідної технологій.

3. Відомі технології хімічного ніколювання. Процесам хімічного та електрохімічного ніколювання поверхонь присвячена низка робіт вихідних досліджень [35-89], у тому числі й графітованих вуглецевих матеріалів і графітів [38-41, 67, 80, 89] та

вуглецевих волокон [67]. Роботи [35-37, 39, 40, 43-52, 54-56, 58, 61-63, 65, 67-72, 78, 86, 88, 89] присвячені процесам покриття поверхонь лише одним шаром Ni^0 , при цьому розглянуто закономірності ніколювання в основному з водних розчинів: з гіпофосфітного чи боргідридного розчину [56], з пірофосфатного розчину без [78], або у присутності ліганду [82], а в роботах [52, 61, 68-71] – з органічного розчину, чи з порошковидного складу ніколу [55]. У роботах [86, 89] розглянуті технології тонкого покриття Ni^0 . Низка робіт присвячена нанесенню на поверхні одношарового покриття із стопів Ni^0 [64] або композиційних матеріалів [74], наприклад Ni^0-P [42, 56, 60, 66], Ni^0-Fe^0 [52, 53], Ni^0-B [56, 59], Ni^0-Cu^0 [76, 80-82], Ni^0-Cr^0 [75], Ni^0-W^0 [83], Ni^0-Mo^0 [84], Ni^0-V^0 [85], Ni^0-Si [87], $\text{Ni}^0-\text{Mo}^0-\text{P}$ [73], $\text{Ni}^0-\text{Mn}^0-\text{Zn}^0$ [77], $\text{Ni}^0-\text{ПТФЕ}$ [79] тощо.

Мета роботи полягала у тому, щоби розробити технології ніколювання карбонізованих (неграфітованих) вуглецевих волокон, підданих інтенсивній хемо-механо-активаційній обробці, одношарового та багатошарового (сумісно з міднінням) покриття.

I. Експериментальна частина

1. Об'єктами дослідження були карбонові волокна УТМ-8 (КВ), які отримані шляхом просочення вихідних гідратцелюлозних (віскозних) тканин антипіренами $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ з подальшим відпаленням за 723 ± 20 К в CH_4 та за 1123 ± 50 К в CH_4 . Отриману карбонізовану тканину піддали поріз-

ки на шматки від 4×4 до 6×6 см і подрібненню в дробарці МРП-1 з подовими ножами за 7000 обертів за хвилину (частота обертання 117 с⁻¹) протягом 5 хв. Карбонові волокна мали числовий та масовий (об'ємний) розподіл Вейбулла за довжинами в межах 20-1200 мкм з основною фракцією 100-250 мкм [90].

2. X-проміневі дифрактограми волокон знімали на установці УРС-60 у хромовому нефільтрованому K_α-випромінюванні методом Дебая-Шеррера в камерах РКД (діаметр камери 57,3 мм). Фазовий склад поверхневих шарів мідного покриття карбонових волокон досліджували шляхом X-проміневої зйомки на дифрактометрі ДРОН-3, використовуючи Cu K_α-випромінювання.

II. Технологічна частина

1. Ніколюванню поверхонь із розчинів, які містять гіпофосфіт, присвячені роботи [35-51]. Аналіз цих робіт показав, що узагальнений склад розчинів ніколювання зводиться до складів:

- сіль нікола (II): 5-220 моль/л (частіше 50-200 моль/л);
- гіпофосфіт: 15-650 моль/л (частіше 100-300 моль/л);
- буферні речовини, ліганди для Ni (II), стабілізатори та інші добавки.

З солей нікола частіше всього використовують хлориди (NiCl₂·6H₂O) або сульфати (NiSO₄·7H₂O), а також карбонати, ацетати, сульфони та ін. Окрім NaH₂PO₂·H₂O, використовують такі добавки: (CH₃COO)Na·3H₂O, (C₆H₅O₇)Na₃·2H₂O, лимонну, молочну, пропіонову кислоти, калій гліколят, натрій бензоат, NH₄Cl, NH₃, Na₄P₂O₇·10H₂O та ін. для регулювання pH розчину.

Склади ніколювання містять: 6-50 г/л NiCl₂·6H₂O або 22-30 г/л NiSO₄·7H₂O; 8-70 г/л NaH₂PO₂·H₂O; 5-10 г/л (CH₃COO)Na·3H₂O або 45-90 г/л (C₆H₅O₇)Na₃·xH₂O; 5-100 г/л інших добавок. Технологічні параметри: pH = 4-11, T = 328-373 К. Для цих складів і технологічних параметрів досягають швидкості ніколювання 1,5-25,0 мкм/год.

2. Відомі два види розчинів хімічного ніколювання: кислі (pH=4-6) та лужні (pH=8-11). Експериментально виявлено, що хімічне ніколювання поверхонь діелектриків КВ, що інтенсивно активовані, з кислих розчинів протікає дуже повільно та неефективно, так як відбувається утворення металічного нікола в об'ємі розчину. Знайдено, що осаджування Ni⁰ на карбонові волокна відбуваються з лужних розчинів, при цьому підготовка поверхні карбонізованого волокна УТМ-8, як і під час їх міднення за формальдегідною технологією, має значний вплив на подальший процес ніколювання.

3. Розроблена наступна технологія ніколювання карбонових волокон (у розрахунку на 10 г дисперсії КВ):

(1) підготовка поверхні:

- обезжирювання у лужному розчині (30% NaOH) 500 мл на протязі 10-15 хв.;
- хімічне розтравлення поверхні розчином: H₂SO₄ (80% конц.) – 300 мл + HF (40% конц.) – 150 мл на протязі 5-10 хв.;

- сенсбілізація у розчині NaH₂PO₂ (150 г/л) за 363 К на протязі 5-10 хв.;

- кожну операцію завершували фільтруванням та промивкою водою на фільтрі;

(2) власне ніколювання:

а) склад розчину ванни:
NiCl₂·6H₂O: 15-50 г/л (оптимально 30 г/л);

винна кислота: 20-60 г/л (35 г/л);

NaH₂PO₂: 20-60 г/л (35 г/л);

NH₄Cl: 15-50 г/л (30 г/л);

NH₄OH (25% конц.): до pH=8,5-9,5 (pH=9,0);

алільна похідна сполука: 15-20 мл (18 мл);

б) технологія:

- в 1 л розчину, який містив NiCl₂, винну кислоту, NH₄Cl, вносили 20 г КВ з попередньою свіжою приготовленою поверхнею за (1);

- нагрівали розчин до 370±2 К і під час перемішування (нагрітий до 358±5 К) додавали насичений розчин NaH₂PO₂ частками на протязі 2,0-2,5 год.;

- далі вводили алільну похідну сполуку;

- далі за 310±2 К вводили NH₄OH, підтримуючи pH=9,0±0,5 розчину;

- перемішували, підтримуючи температуру розчину 310±2 К на протязі 3 год. під час щільності завантаження ванни 20 г дисперсії КВ в 1 л розчину;

- потім розчин з КВ з (Ni⁰+P)-покриттям фільтрували, промивали водою та ацетоном на фільтрі та висушували за 323±10 К.

Амоніак забезпечував буферність розчину, необхідну для досягнення відносно високої та сталої швидкості ніколювання (2,5 мкм/год.).

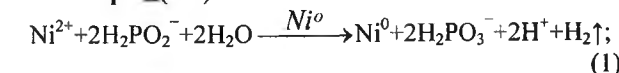
У вище наведених складах розчину та технології, покриття на КВ уявляє собою стоп (Ni⁰+P), який містить до 3-12% (у лужних розчинах з pH=8-9 – 3-7%) P – у вигляді перенасиченого твердого розчину фосфору в ніколі кристалічної будови.

Привіс покриття (Ni⁰+P) досягав 25-75% мас. від маси карбонового волокна.

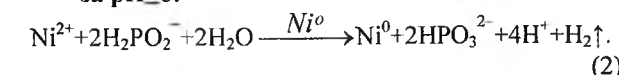
4. Хімізм процесу ніколювання з гіпофосфітним відновником.

Гіпофосфіт відновлює йони Ni²⁺ за pH розчину більше 3. Реакції відновлення можна записати у загальному вигляді так:

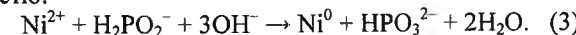
- за pH≤(1-3):



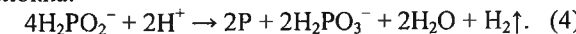
- за pH≥6:



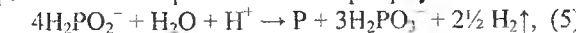
У сильнолужних розчинах у реакції відновлення гіпофосфіт використовується з високою ефективністю:



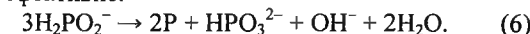
Гіпофосфіт витрачається також на утворення фосфору, який включається у вигляді стопу (Ni⁰+P) у покриття на поверхні карбонізованого вуглецевого волокна:



З високою ймовірністю можлива реакція з менш ефективним використанням гіпофосфіту:



але у сильнолужних розчинах під час осадження Ni⁰ на КВ за реакцією (3) використання гіпофосфіту більш ефективне:



Фактично під час процесу ніколювання КВ (pH=4-12) витрачається біля 3-х молей гіпофосфіту на 1 моль відновленого ніколу Ni⁰ (більше 4 г NaH₂PO₂ на 1 г покриття). Коефіцієнт використання гіпофосфіту за реакціями (1), (2), (4), який враховує реакції утворення Ni⁰ та P, для практичних розчинів ніколювання складає 70-90%. Решта гіпофосфіту каталітично розкладається на поверхні покриття (Ni⁰+P) із-за гідролітичного окиснення H₂PO₂⁻ до H₂PO₃⁻.

5. Далі КВ з покриттям Ni⁰+P піддавали хімічному мідненню за цинковою або формальдегідною технологією.

6. Хімічне свинцювання.

Покриття карбонових волокон металом пльомбомом можливе, якщо попередньо ці волокна покрити Cu⁰. Таку металізацію КВ проводили у 3 стадії:

I. Хімічним мідненням за цинковою або формальдегідною технологією отримували 1-й шар покриття складу Cu⁰+Cu₂O на поверхні КВ.

II. Хімічне свинцювання здійснювали за такою технологією:

1) 20-30 г дисперсії КВ з покриттям Cu⁰+Cu₂O суспендували у 500-800 мл льодової оцтової кислоти;

2) за інтенсивним перемішуванням у (1) частками додавали розчин, який містив 20-100 г пльомбум ацетату у 100-350 мл льодової оцтової кислоти;

3) далі за кімнатної температури та під час інтенсивного перемішування за 30 хв. вносили у суспензію (2) 10-60 г порошку цинку порціями, змішували 1,5-2 год.;

4) фільтрували та промивали на фільтрі:

а) 200-350 мл льодовою оцтовою кислотою;

б) потім 200-350 мл лужним розчином формаліну (10 мл/л формаліну + 10 г/л NaOH);

в) ацетоном;

5) отриману дисперсію КВ з покриттям Cu⁰+Cu₂O+Pb⁰ піддавали сушці за 308±5 К;

6) отримували привіс Pb⁰ на КВ до 30-250% від маси волокна.

III. Далі таке покриття волокно піддавали хімічному мідненню за цинковою або формальдегідною технологією.

III. Результати та обговорення

Для непокритого карбонізованого волокна спостерігається наноаморфна структура поверхневих шарів. Для непокритого карбонізованого волокна УТМ-8 після 3,3 хв. дроблення в МРП-1 спостерігається незначна нанометрична упорядкованість шарів з параметрами: d(002) = 0,386 нм і L(002) = L_c = 0,614 нм. При збільшенні часу дроблення в МРП-1 до 11 хв. упорядкованість турбостратної структури зростає, але її ступінь залишається малою. Для карбонізованого волокна УТМ-8 судити про розмір структурних елементів утруднено, тому що КВ має значний вміст аморфної фази карбону.

1. Формальдегідна технологія міднення.

На рис. 1 приведена дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, яке покрите одним (рис. 1а) або двома (рис. 1б) мідними шарами за модифікованою формальдегідною технологією (мф).

Як видно з рис. 1а, склад одношарового покриття на карбонізованому волокні УТМ-8 має такі фази: Cu⁰ (hkl 111, 002), Cu₂O (hkl 111, 002, 022) та CuO (hkl 020, 200, -131), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідає Cu⁰ (інтенсивність піка J₅ = 100% для 2θ₅ = 43,174 град.; J₆ = 44% для 2θ₆ = 50,259 град., решта Cu₂O (J₂ = 17% для 2θ₂ = 36,287 град.; J₄ = 8% для 2θ₄ = 42,230 град.; J₇ = 4% для 2θ₇ = 61,186 град.); CuO (J₁ = 2% для 2θ₁ = 35,302 град.; J₃ = 1% для 2θ₃ = 38,646 град.; J₇ = 2% для 2θ₇ = 61,186 град.). Сталі ґратки фази Cu⁰ становлять: a, b, c = 0,36271(3) нм; γ = 90 град.; фази Cu₂O: a, b, c = 0,42803(10) нм; γ = 90 град.; фази CuO: a = 0,46840(0) нм; b = 0,51290(0) нм; c = 0,34250(0) нм; γ = 99,5 град. Це пов'язано з такими хімічними реакціями в процесі технології:

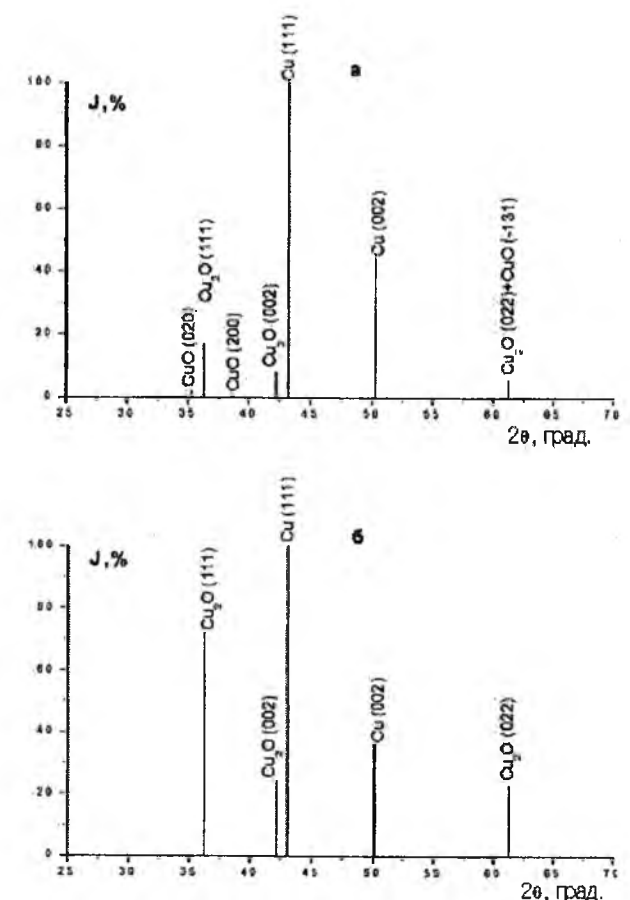
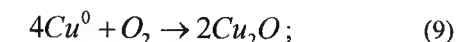
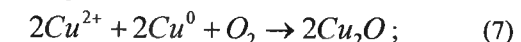


Рис. 1. Дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, покритого одним (а) і двома (б) шарами міді за модифікованою формальдегідною технологією (мф).

Як видно з рис. 1б, для двошарового покриття на карбонізованому волокні УТМ-8 характерна відсутність рефлексів піків, що відносяться до Cu_2O , але вміст Cu_2O збільшується, бо зростає інтенсивність піків відбиття (111) у $\sim 4,24$ рази, (002) \sim у 3 рази та (022) \sim у 5,75 рази, і зменшується J для (022) у 1,2 рази. Фазовий склад двошарового покриття є такий: Cu^0 (hkl 111, 002), Cu_2O (hkl 111, 002, 022), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідає Cu^0 ($J_3 = 100\%$ для $2\theta_3 = 43,056$ град.; $J_4 = 36\%$ для $2\theta_4 = 50,150$ град.) та Cu_2O ($J_1 = 72\%$ для $2\theta_1 = 36,206$ град.; $J_2 = 24\%$ для $2\theta_2 = 42,100$ град.; $J_5 = 23\%$ для $2\theta_5 = 61,193$ град.). Сталі ґратки фази Cu^0 : а, б, с = 0,36352(2) нм; $\gamma = 90$ град.; фази Cu_2O : а, б, с = 0,42832(21) нм; $\gamma = 90$ град.

2. Цинкова технологія мідніння.

Як видно із дифрактограми карбонізованого волокна УТМ-8 (рис. 2), покритого одним (а), двома (б) та трьома (в) мідними шарами за цинковою технологією мідніння, фазовий склад є такий: Cu^0 (hkl 111, 002) + Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022), при цьому, при збільшенні кількості шарів, зростає інтенсивність відбиття для Cu^0 .

Так, для одношарового покриття I(ц) на волокні УТМ-8 (рис. 2а) максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 36,264$ град.; $J_1 = 14\%$ для $2\theta_1 = 29,420$ град.; $J_3 = 28\%$ для $2\theta_3 = 42,156$ град.; $J_6 = 4\%$ для $2\theta_6 = 61,217$ град.), а для Cu^0 інтенсивність піків була менша ($J_4 = 22\%$ для $2\theta_4 = 43,162$ град.; $J_5 = 9\%$ для $2\theta_5 = 50,295$ град.). Сталі ґратки становили: для Cu_2O а, б, с = 0,42762(18) нм, $\gamma = 90$ град.; для Cu^0 а, б, с = 0,36244(4) нм, $\gamma = 9$ град.

Для двошарового покриття I(ц)+II(ц) на волокні УТМ-8 (рис. 2б) максимальна інтенсивність піків відповідала Cu^0 ($J_4 = 100\%$ для $2\theta_4 = 43,171$ град.; $J_5 = 45\%$ для $2\theta_5 = 50,302$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36253(4) нм, $\gamma = 90$ град., а для Cu_2O інтенсивність піків була менша ($J_1 = 1\%$ для $2\theta_1 = 29,417$ град.; $J_2 = 28\%$ для $2\theta_2 = 36,262$ град.; $J_3 = 8\%$ для $2\theta_3 = 42,154$ град.; $J_7 = 8\%$ для $2\theta_7 = 61,219$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,42808(18) нм, $\gamma = 90$ град.

Для тришарового покриття I(ц)+II(ц)+III(ц) на волокні УТМ-8 (рис. 2в) максимальна інтенсивність піків також відповідала Cu^0 ($J_4 = 100\%$ для $2\theta_4 = 43,156$ град.; $J_5 = 42\%$ для $2\theta_5 = 50,288$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36263(5) нм, $\gamma = 90$ град. Для Cu_2O інтенсивність піків була менша ($J_1 = 3\%$ для $2\theta_1 = 29,423$ град.; $J_2 = 71\%$ для $2\theta_2 = 36,266$ град.; $J_3 = 20\%$ для $2\theta_3 = 42,148$ град.; $J_6 = 22\%$ для $2\theta_6 = 61,216$ град.) (рис. 2в) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,42857(8) нм, $\gamma = 90$ град.

Таким чином, вміст фази Cu_2O максимальний для одношарового покриття, значно зменшується для двошарового покриття і знову зростає для тришарового покриття за цинковою технологією, що пов'язано з такими процесами:

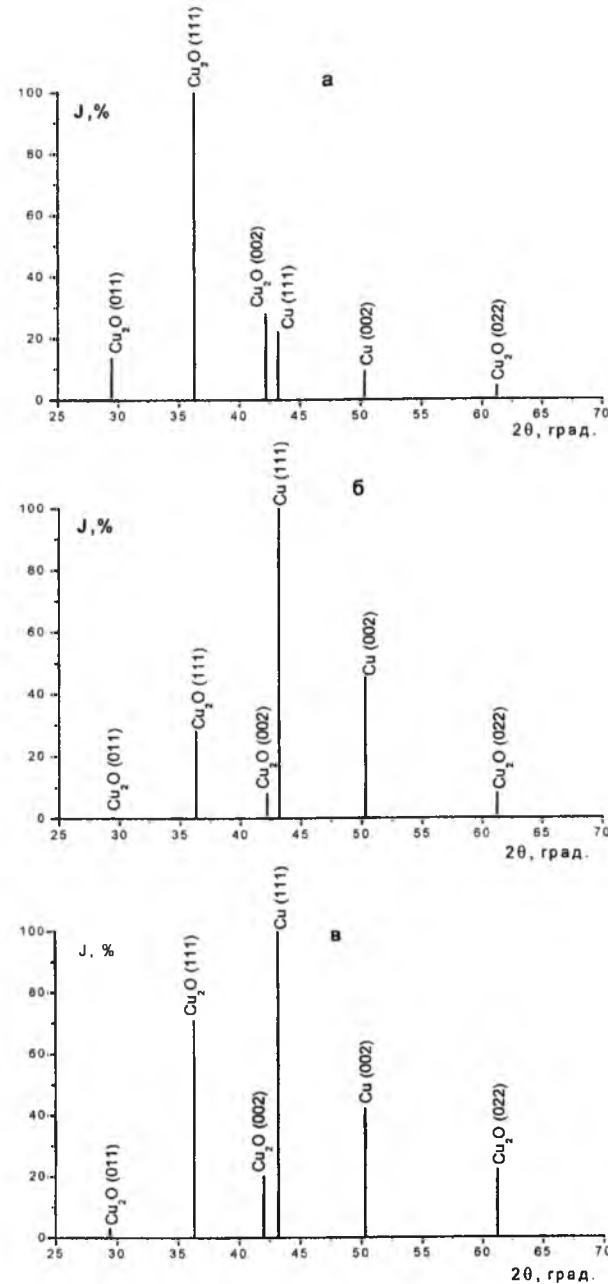
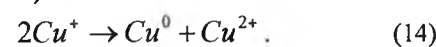
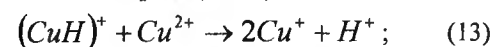
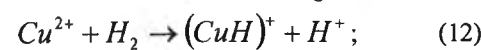
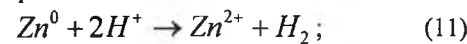


Рис. 2. Дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, покритого одним (а), двома (б), трьома (в) мідними шарами за цинковою технологією.

3. Відновлення міді за двома технологіями покриття на підкладці Ni^0+P .

Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонізованого волокна можна досягнути за рахунок двошарового чи тришарового покриття по чергово за модифікованою формальдегідною і цинковою або цинковою і формальдегідною технологіями на підкладці Ni^0+P (перший шар). Рис. 3 показує на зміну фазового складу покриття при таких маніпуляціях.

Як видно з рис. 3а, для двошарового покриття II(мф)+III(ц) на карбонізованому волокні УТМ-8 з підкладкою Ni^0+P (перший шар), яке утворене за модифікованою формальдегідною (другий шар) та цинковою (третій шар) технологіями, зменшується вміст фази Cu^0 і збільшується вміст фази Cu_2O порівняно з двошаровим покриттям тільки за

формальдегідною (рис. 1б) або цинковою (рис. 2б) технологіями. Фази склалися (рис. 3а) з Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022) та Cu^0 (hkl 111, 002). Максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_1 = 5\%$ для $2\theta_1 = 29,554$ град.; $J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 36,408$ град.; $J_3 = 35\%$ для $2\theta_3 = 42,298$ град.; $J_6 = 32\%$ для $2\theta_6 = 61,370$ град.) (рис. 3а) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,42694(3) нм, $\gamma = 90$ град., а для Cu^0 інтенсивність піків була менша ($J_4 = 64\%$ для $2\theta_4 = 43,310$ град.; $J_5 = 27\%$ для $2\theta_5 = 50,440$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36154(0) нм, $\gamma = 90$ град.

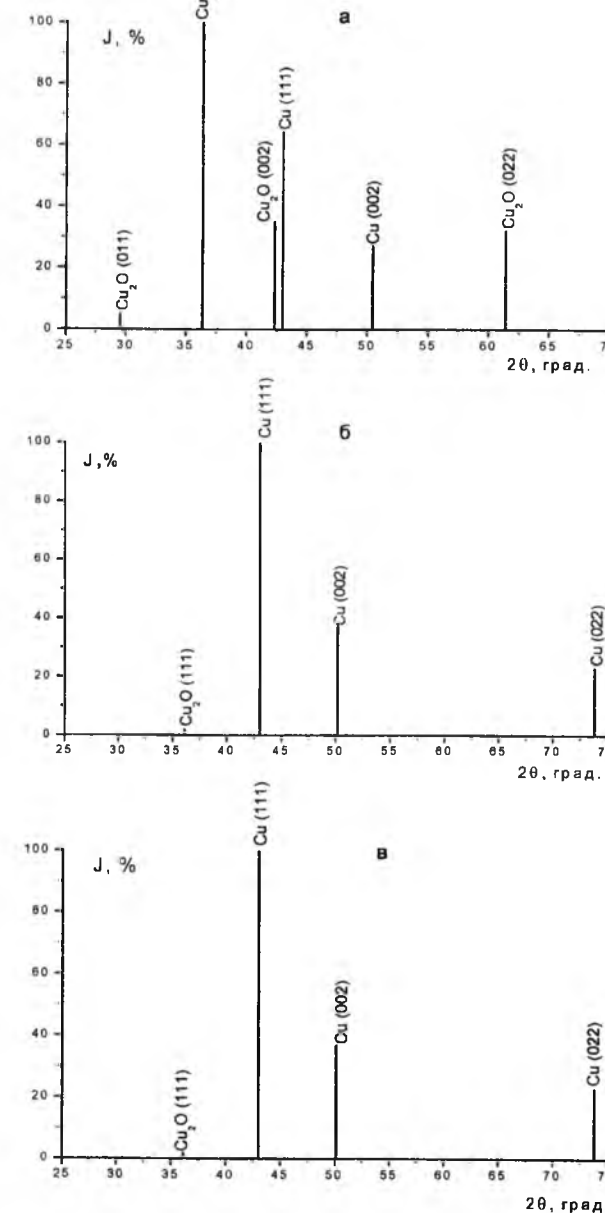


Рис. 3. Дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, покритого першим шаром Ni^0+P , та наступними: двома шарами за модифікованою формальдегідною (другий шар) та цинковою (третій шар) технологіями (а); двома шарами за цинковою (другий шар) та модифікованою формальдегідною (третій шар) технологіями (б); трьома шарами: за цинковою (другий і третій шари) та модифікованою формальдегідною (четвертий шар) технологіями (в).

Як видно з рис. 3б, для двошарового покриття II(ц)+III(мф) на карбонізованому волокні УТМ-8 з підкладкою Ni^0+P (перший шар), яке утворене за цинковою (другий шар) та модифікованою формальдегідною (третій шар) технологіями, домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031$ град.; $J_3 = 37\%$ для $2\theta_3 = 50,152$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36303(16) нм, $\gamma = 90$ град. На дифрактограмі (рис. 3б) виявлений лише один пік малої інтенсивності Cu_2O (hkl 111) ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 36,128$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,43025(0) нм, $\gamma = 90$ град. Порівняння даних (рис. 3а та рис. 3б) явно підтверджує, що відновлення Cu^0 відбувається, якщо покриття волокна з підкладкою Ni^0+P (перший шар) здійснюється у послідовності нанесення шарів: II(ц)+III(мф), ніж II(мф)+III(ц).

Якщо карбонізоване волокно УТМ-8 з підкладкою Ni^0+P (перший шар) покрито ще трьома шарами (другий і третій шари – за цинковою, а четвертий – за модифікованою формальдегідною технологіями) II(ц)+III(ц)+IV(мф), то вміст фази Cu^0 ще більше зростає (рис. 3в), при цьому ця дифрактограма близька до дифрактограми, що зображена на рис. 3б: домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031$ град.; $J_3 = 37\%$ для $2\theta_3 = 50,152$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36292(16) нм, $\gamma = 90$ град. На дифрактограмі виявлений лише один пік малої інтенсивності Cu_2O (hkl 111) ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 36,128$ град.) зі сталими ґратки: а = 0,43025(0) нм, б, с = 0,42985(0) нм, $\gamma = 90$ град.). Таким чином, чергування покриття КВ з підкладкою Ni^0+P (перший шар) міддю за цинковою, а потім модифікованою формальдегідною технологіями приводить до майже повного відновлення Cu_2O : домінує тільки фаза Cu^0 .

Якщо карбонізоване волокно з підкладкою Ni^0+P покрито чотирма шарами II(ц)+III(ц)+IV(ц)+V(мф) (перший шар Ni^0+P , наступні три шари – за цинковою технологією, а п'ятий шар – за модифікованою формальдегідною технологією), то практично Cu_2O повністю відновлюється: абсолютно домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031$ град.; $J_3 = 47\%$ для $2\theta_3 = 50,302$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град.) та Cu_2O (hkl 111) із інтенсивністю $J_1 = 1\%$ для $2\theta_1 = 36,128$ град.

Аналогічні процеси спостерігаються, якщо підкладку на карбонізованому волокні УТМ-8 створити із $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$ (перший шар) за цинковою або модифікованою технологією та Pb^0 (другий шар), а наступні шари $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$ нанести за модифікованою формальдегідною та цинковою технологіями.

Висновки

1. Вміст міді Cu^0 у покритті $\text{Cu}^0-\text{Cu}_2\text{O}$ можна збільшити за рахунок багатшарового покриття по чергово за цинковою [перші шари: (I); (I+II); (I+II+III)] та за модифікованою формальдегідною [(II); (III); (IV) шари відповідно] технологіями.

2. Розроблені технології ніколювання карбонізованих за 1123 К вуглецевих волокон, підданих інтенсивній хемо-механо-активаційній обробці, у вигляді одношарового та багатшарового покриття: ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (1-й шар) + ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) (2-й шар) та ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) (1-й шар) + ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (2-й шар), ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (за мф) + ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) + ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (за ц) або ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) + ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (за ц) + ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (за мф), де мф – модифікована формальдегідна технологія; ц – цинкова технологія мідніння КВ.

3. Створення на поверхні карбонізованого волокна, підданого інтенсивній активації, підкладки $\text{Ni}^0 + \text{P}$ дозволяє під час подальшого нанесення

багатшарового мідного покриття позачергово за цинковою та модифікованою формальдегідною технологіями повністю відновити з Cu_2O мідь Cu^0 .

Сіренко Г.О. – академік АТНУ, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;
Складанюк М.Б. – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії;
Солтис Л.М. – член-кореспондент АТНУ, кандидат хімічних наук, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] А.с. 407106 (СССР), МКИ F16C33/18 (1972).
[2] А.с. 704067 (СССР), МКИ C08L77/00 (1978).
[3] В.М. Лебедев, Пластические массы, 10, 29 (1980).
[4] А.с. 923162 (СССР), МКИ C08L77/00, C08J5/16/ (1980).
[5] А.с. 1017002 (СССР), МКИ C08L77/00, C08J5/16/ (1981).
[6] Г.О. Сіренко, Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ... докт. техн. наук (Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, Київ, 1997).
[7] А.с. 1604862 (СССР), МКИ C23C18/38; C23C18/54/ (1990).
[8] А.с. 1736171 (СССР), МКИ C08J5/16; C08L27/18/ (1992).
[9] А.с. 1723084 (СССР), МКИ C08J5/16; C08L27/18/ (1992).
[10] А.с. 110292 (СССР), МКИ C08J5/16; C08L27/18/ (1977).
[11] А.с. 181484 (СССР), МКИ F16C33/12/ (1982).
[12] А.с. 1078907 (СССР), МКИ C08L27/18; C 08J5/16/ (1984).
[13] А.с. 194601 (СССР), МКИ F16C33/12/ (1983).
[14] А.с. 1239134 (СССР), МКИ C08J5/16; C08J5/06/ (1986).
[15] А.с. 1165048 (СССР), МКИ C08L27/18; C08K3/04/ (1985).
[16] А.с. 1244933 (СССР), МКИ C08J5/16; C08L27/18/ (1986).
[17] А.с. 223896 (СССР), МКИ C08L77/10/ (1985).
[18] А.с. 1635523 (СССР), МКИ C08J5/16; C08L27/18/ (1990).
[19] А.с. 1584365 (СССР), МКИ C08L77/10/ (1990).
[20] П.р. №4539382/05/01619 (1992).
[21] Пат. 1806147 (СССР), МКИ C08J9/26; B01D39/16/ (1993).
[22] А.с. 1590778 (СССР), МКИ F16J15/20/ (1990).
[23] А.с. 1587300 (СССР), МКИ F16J15/00; F16J15/22/ (1990).
[24] А.с. 1545584 (СССР), МКИ C08L77/02; C08K13/02/ (1990).
[25] А.с. 1467893 (СССР), МКИ B32B3/12; D04C5/00; F16C33/12/ (1989).
[26] А.с. 1460492 (СССР), МКИ F16J15/00/ (1989).
[27] А.с. 1400040 (СССР), МКИ C08J5/16; C08L77/08/ (1988).
[28] А.с. 1322664 (СССР), МКИ C08L77/10/ (1987).
[29] А.с. 558518 (СССР), МКИ C08L77/06/ (1977).
[30] А.с. 526252 (СССР), МКИ C08L77/00; C08D5/16/ (1976).
[31] Г.О. Сіренко, М.Б. Квич, В.І. Кириченко, Фізика і хімія твердого тіла, 7 (3), 544 (2006).
[32] Г.О. Сіренко, М.Б. Квич, В.І. Кириченко, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В.Стефаніка. Сер. Хімія, V, 84 (2008).
[33] В.І. Кириченко, Г.А. Сіренко, Л.М. Кириченко, Вопросы химии и химической технологии, 94, 113 (1991).
[34] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, М.Б. Складанюк, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаніка. Сер. Хімія, XIV, 50 (2012).
[35] Е.Г. Кендал, Композиционные материалы с металлической матрицей (Машиностроение, Москва, 1978).
[36] М. Шалкаускас, А. Вашкялис, Химическая металлизация пластмасс (Химия, Ленинград, 1985).
[37] А.В. Горольский и др., Укр. хим. ж., 49 (2), 141 (1984).
[38] А.Н. Ягубец и др., Электронная обработка материалов, 6, 60 (1973).
[39] А.Н. Ягубец, Ж.И. Бабанова, Совещ. «Новая технология гальванических покрытий» (Киров, 1974), с. 25.
[40] А.И. Демидова, В.В. Иванова, Труды ВНИИ и проектно-технол. ин-та электроугольных изделий (Энергия, Москва, 1975).

- [41] В.П. Бузинова, Ж.И. Бабанова, А.Н. Ягубец, Изв. АН Молд. ССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, 2, 64 (1976).
[42] М.В. Новикова, Р.Г. Головчанская и др., Электрохимия, 19 (7), 960 (1983).
[43] А.с. 260351 (СССР) (1976).
[44] Е.И. Саранов и др., Защита металлов, 11 (3), 367 (1975).
[45] Заявка 60-2671 Японии. Хомма Норитоси. Раствор химического никелирования (1985).
[46] А.с. 1180404 (СССР) (1985).
[47] Заявка 59-226170 Японии. Хомма Норитоси. Раствор для химического никелирования (1984); Заявка 59-232261 Японии. Стабилизация раствора химического никелирования (1984).
[48] Nakamichi Ichiro и др., Jap. J. Appl. Phys., 2 (9), 679 (1985).
[49] I. Bielinaki, Pr. Pwarsz. Chem., 34, 9 (1985).
[50] W. Anke, H. Kleinz, Metalloberflache, 40 (1), 21 (1986).
[51] G. Mallory, Plat. and Surface Finish, 72 (11), 64 (1985).
[52] Р.В. Буткене, Д.В. Моцкуте, Иссл. в области осаждения металлов, 46 (1985).
[53] А.М. Луцякас и др., Иссл. в области осаждения металлов, 140 (1985).
[54] G. Shawnan, P. Stapleton, Galvanotechnik, 77 (3), 550 (1986).
[55] Заявка 60-152679 Японии. Накадзава Гэньити. Порошкообразный состав для химического никелирования (1985).
[56] K. Stallmann, Galvanotechnik, 77 (7), 1591 (1986).
[57] A. Weissenberger, Galvanotechnik, 77 (5), 1089 (1986).
[58] Заявка 59-170254 Японии. Гото Хулио, Хосака Гэцуя. Раствор для химического никелирования (1984).
[59] K. Masui и др., Киндзоку хэмэн гидзюку. Metal Finish. Soc. Jap., 36 (2), 50 (1985).
[60] M. Matsuoko, T. Hayashi, Киндзоку хэмэн гидзюку. Metal Finish. Soc. Jap., 36 (2), 70 (1985).
[61] S. Yajima и др., Киндзоку хэмэн гидзюку. Metal Finish. Soc. Jap., 37 (5), 255 (1986).
[62] J. Heury, Metal Finish, 82 (9), 93 (1984).
[63] И.В. Гусева и др., II Всесоюзное совещ. по жаростойким покрытиям (Тула, Ленинград, 1985), с. 103.
[64] Х.П. Желис и др., Тр. АН Лит. ССР, Б. №6/151, 3 (1985).
[65] Z. Cyrus, M. Novotuy, Karossa ochr. mater, 28 (5), 95 (1984).
[66] R. Narayan, M.N. Mungde, Surface Technol, 24 (3), 233 (1985).
[67] Shiota Ichiro, Vatanebe Ocenm, Traus Net Rec. Inst., 18 (1), 1 (1976).
[68] Г.-К.К. Купятис, Органические соединения в электролитах никелирования, Рук. деп. в Лит. НИИТИ 16.09.1985 (Ин-т химии и хим. техн. АН Лит. ССР, Вильнюс, 1985).
[69] О.Ю. Нивинскене и др., Исслед. в области осаждения металлов, 40 (1985).
[70] А.Ю. Селоскис, А.П. Джюве, Иссл. в области осаждения металлов, 51 (1985).
[71] Н.К. Srivastava, P.K. Tisoo, Bull Electrochem., 2 (3), 227 (1986).
[72] G.A. Di-Bari, Metal Finish (Часть I), 84 (7), 23 (1986); Metal Finish (Часть II), 84 (8), 23 (1986).
[73] Н.И. Голего, Л.А. Горбачевская, Ю.М. Ковальчук, Порошковая металлургия, 11, 5 (1975).
[74] А.с. 1097718 (СССР), МКИ C 25D 15/a (1984).
[75] D.C. Lashonere, 70th AES Annu. Techn. Conf. Proc. (Winter Bolk. Fla, 1983), A 2/I-A 2/30.
[76] A. Knodler и др., Metalloberflache, 38 (11), 495 (1984).
[77] R. Kashyap и др., J. Appl. Electrochem., 15 (1), 23 (1985).
[78] M. Oufady, E. Clussaing, Vu Quang K., 7 Galvanotech. Symp. (Budapest, 1985), p. 214.
[79] I.S. Hadjeu, 7 Galvanotechn. Symp. (Budapest, 1985), p. 338.
[80] Т.Н. Лунева, Ю.М. Дворянчиков, Цв. металлургия, 7, 84 (1985).
[81] Vu Quang K. и др., Metal Finish., 83 (10), 25 (1985).
[82] В.В. Гурилев, О.В. Моисеева, Осаждение сплава Cu-Ni из пирофосфатного электролита с введением дополнительного лиганда, Рук. деп. в ОНИИГЭХим, г. Черкассы, 11.04.86, №471-ХІІ (Владим. политех. ин-т, 1986).
[83] Заявка 60-125592 Японии. Колли Такаси. Электроосаждение сплава Ni-W (1985).
[84] В.Н. Ворыпаев, А.Е. Гаврикова, И.А. Виноградов, Прикладная электрохимия, Теория, технол. и защит. св-ва гальванич. покрытий (Казань, 1985).
[85] А.Я. Сычев и др., Вопросы химии и хим. технологии, 59 (1986).
[86] С.С. Рачинскене, Д.К. Раманаускене, Тр. АН Лит. ССР, Б., 146 (1), 16 (1985).
[87] Е.В. Кузнецова, Г.А. Садаков, Электроосаждение сплавов Ni-Si, Co-Si, Cu-Si. Гальванопластика в промышленности (Москва, 1985).
[88] Т.Н. Хоперия, Химическое никелирование неметаллических материалов (Металлургия, Москва, 1982).
[89] П. Ракик, В.Н. Вусканович, К.Н. Попов, Гласник Хем. другит., 41 (1-2), 55 (1976).
[90] Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук, Композиційні полімерні матеріали, 25 (1), 49 (2003).

H.O. Sirenko, M.B. Skladanyuk, L.M. Soltys

Metallization of Carbon Fibers by Double and Triple Copper Composition*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
Tel. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: orijant@gmail.com*

The theoretical foundations of physics and chemistry and application technology of single- and double-layer coating based on $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$, Ni^0+P , Pb^0 on the surface of carbonated fibers have been reviewed. The changes of surface layers crystal structure of carbon fibres in the course of copper-plating have been investigated. The metallic coating process using modified formaldehyde and zinc technology was realized. It is established that copper content in copper – copper oxide increases when using two-layer alternately modified formaldehyde and zinc methods.

Keywords: carbon fibers, polymer composites, nickel plating, copper plating, lead plating.

УДК 553.911, 539.51, 541.1, 547.791.8

ISSN 1729-4428

А.Б. Груб'як¹, В.О. Коцюбинський¹, В.В. Мокляк²**Методи синтезу нанодисперсних оксидів заліза**¹ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, v_kotsyubynsky@mail.ru²Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03680, МСП, Київ-142, Україна, mvvtcv@mail.ru

В огляді проведено класифікацію і аналіз методів отримання нанодисперсних оксидів заліза та представлено систематизацію літературних даних для вибору універсального методу, що дозволяє розкрити взаємозв'язок між умовами синтезу та структурними, морфологічними та магнітними характеристиками наноматеріалів і забезпечує отримання функціональних матеріалів з наперед заданими, оптимізованими для застосування в певній галузі властивостями.

Ключові слова: Нанодисперсний оксид заліза, частинки, метод синтезу, магеміт, кристалічна структура.

Стаття поступила до редакції 21.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Широкопланові роботи спрямовані на вдосконалення методів синтезу нанодисперсних оксидів заліза, ріст інтенсивності яких простежується впродовж останнього десятиліття, зумовлюються не тільки фундаментальним науковим інтересом, але, в першу чергу, широким спектром практичних застосувань таких матеріалів. Серед варіантів прикладного застосування можна виділити магнітні носії інформації [1], біологічні сенсори, медичні застосування (контрольована доставка ліків, терапія раку [2], контрасти для магнітотомографії). З'являються і нові варіанти застосування нанодисперсних оксидів заліза (магнітні рідини, каталізатори, фотохімічні елементи, прикладні галузі енергетики), що пов'язано з їх розмірночутливими властивостями, такими як: суперпара- і суперферромагнетизм, високі коерцитивна сила та магнітна сприйнятливості, низька температура Кюрі порівняно з мікрокристалічними матеріалами. При цьому ефективно застосування матеріалу в тій чи іншій галузі визначається в першу чергу його морфологічними особливостями та електронною структурою. Важливими також залишаються питання фазового складу, особливостей кристалічної і магнітної мікроструктури матеріалу та стану поверхні. Таким чином, актуальним стає питання підбору науково-обґрунтованих методів отримання наноструктурованого та нанодисперсного магеміту, оскільки при цьому відкриваються можливості синтезу матеріалів з наперед заданими властивостями.

У даній роботі проведено аналіз і систематизація

методів отримання нанодисперсних оксидів заліза та представлено узагальнення літературних даних для вибору універсального методу, що дозволяє розкрити взаємозв'язок між умовами синтезу та структурними, морфологічними та магнітними характеристиками наноматеріалів і забезпечує отримання функціональних матеріалів з наперед заданими, оптимізованими для застосування в певній галузі властивостями.

I. Хімічне осадження

Осадження з розчинів є ефективним та простим методом отримання наночастинок оксидів заліза [3]. Цей метод переважно використовують для осадження кристалогідратів та гідроксидів заліза з суміші розчинів солей, що включають іони Fe^{2+} і Fe^{3+} в лужному середовищі з наступним термічним розкладом продуктів реакції. Розміри, форма та морфологія поверхні частинок, особливості фазового складу матеріалу, його структурні та магнітні властивості визначаються типом солей (хлориди, сульфати, нітрати), температурою, молярною концентрацією прекурсорів, величиною рН середовища, швидкістю перемішування та умовами термічної обробки [4] Контроль перебігу процесів утворення зародків в розчині та їх росту дозволяє чинити вплив на фазовий склад та, частково, на розміри частинок. Особливістю методу є можливість отримання відносно великої кількості матеріалу. Вперше контрольований синтез наночастинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом лужного осадження з розчинів FeCl_3 і FeCl_2 описаний

в роботі [5]. В ряді робіт процес синтезу передбачає застосування стабілізуючих агентів, присутність яких на поверхні частинок запобігає їх агломерації та дозволяє контролювати їх розміри і морфологічні характеристики. В якості стабілізатора використовуються лимонна, винна і глюконова кислоти [6], гідроксамат (аргінін гідроксамат) [7], димеркаптосукцинова кислота [8], фосфору холін [9].

Структурні та морфологічні характеристики оксидів заліза залежать від співвідношення Fe^{2+}/Fe^{3+} у вихідному розчині, зокрема встановлено, що із ростом відносного вмісту іонів Fe^{2+} середній розмір частинок зростає [10]. Важливим параметром є рівень кислотності реакційного середовища, зокрема, відповідно до результатів [11] розмір частинок зростає при підвищенні рН. Водночас авторами [12] зафіксовано зменшення розміру частинок з ростом іонної сили розчину, при цьому стабілізація частинок є наслідком впливу цих параметрів на електростатичний заряд їх поверхні. рН визначає перебіг процесів протонізації / депротонізації поверхневих гідроксильних груп, а іонна сила – характер електростатичної взаємодії між частинками в результаті адсорбції їх поверхнею іонів розчину [13].

Нанодисперсний магнетит є нестійким і окислюється до магеміту, причому отриманий матеріал є стабільним як в кислотних так і в лужних середовищах. Авторами [14] пропонується метод отримання наночастинок Fe_3O_4 (сферична морфологія, розмір близько 8-9 нм) осадженням з розчинів хлоридів $FeCl_2$ та $FeCl_3$ шляхом збільшення рН реакційного середовища до значення 11-12 введенням розчину $NaOH$. Окисленням отриманого Fe_3O_4 отримувалися голковидні частинки $\gamma-Fe_2O_3$ довжиною 20-50 нм при товщині 4-6 нм. Пропонуються варіанти стабілізації магнетиту шляхом формування колоїдного розчину з застосуванням в якості дисперсійного середовища органічних полімерів, зокрема полівінілового спирту (ПВС) [15]. Авторами [16] здійснювався синтез нанодисперсного $\gamma-Fe_2O_3$ методом осадження з розчину нітрату заліза в присутності цитрату натрію, причому було встановлено залежність розмірів частинок (діапазон зміни 2-8 нм) від молярного співвідношення іонів кислотного залишку та заліза. В роботі [17] для синтезу монодисперсних частинок магеміту (розмір 4-10 нм) в якості коагулюючого реагента було використано сечовину з застосуванням полівінілового спирту (ПВС) як стабілізатора, причому при використанні ПВС, що містив 0,1 моль % карбоксильних груп формувались ланцюгові об'єднання наночастинок магнетиту. Також встановлено, що формування поверхневих комплексів передбачає депротонізацію карбоксильних та гідроксильних груп. Стабілізуючий вплив органічних іонів пов'язується з конкуруючими процесами формування комплексних йонів, що зумовлює гальмування численних ядер кристалізації, та сорбцією хелатів на ядрах, що обмежує ріст останніх і визначає нанорозмірність отриманого матеріалу.

Рядом авторів повідомляється про отримання методом осадження композитів на основі кількох фаз

оксидів заліза. Зокрема, в роботі [18] методом осадження було отримано полідисперсний нанокомпозит магеміт/гематит. Синтез матеріалу передбачав змішування розчину хлориду заліза з сечовиною у молярному співвідношенні 1:1, і відпал одержаного матеріалу при температурі $650^\circ C$ на повітрі. Встановлено, що розміри частинок магеміту залежать від часу старіння розчину та концентрації хлориду заліза. Авторами [19] синтезовано композити магнетит/магеміт з використанням в якості стабілізатора полівінілового спирту та декстрину і досліджено вплив типу полімера на перебіг формування структури та магнітні властивості матеріалу. Встановлено, що використання полімера при синтезі зменшує розміри частинок, а його тип визначає їх розміри та прояви ефектів впорядкування, причому використання полівінілового спирту призводить до формування наноланцюгів частинок з довжиною 100 - 200 нм, а використання декстану при синтезі призводить до формування нанокластерів, де кожна частинка взаємодіє з багатьма сусідами. Доведено, що на формування структури матеріалу впливає молярне співвідношення між йонами заліза та стабілізуючого агенту: при збільшенні відносного вмісту останнього зменшується розмір частинок та збільшується число найближчих сусідів (росте інтенсивність міжкластерної взаємодії). Проведені дослідження магнітних характеристик показали збільшення температури блокування ($T_{блок}$) для обох зразків в порівнянні з вихідним матеріалом. Загалом, можна стверджувати, що збільшення міжкластерної взаємодії та зменшення розміру частинок призводить до зростання $T_{блок}$.

Основним недоліком методу хімічного осадження є проблематичність передбачення розмірів та морфології частинок, що тягне за собою неоднорідність їх властивостей. Важливим завданням стає контроль процесу утворення та росту частинок оксиду заліза з їх наступною стабілізацією. Швидке зародкоутворення повільний ріст кристалітів має вирішальне значення для отримання монодисперсних частинок [13].

II. Термічний розклад

Термічний розклад металоорганічних матеріалів з використанням органічних розчинників та поверхнево-активних речовин (ПАР) для стабілізації і запобігання агломерації частинок є одним з продуктивних методів синтезу високодисперсних нанорозмірних оксидів заліза, що забезпечує можливість контролю розміру, форми та морфології наночастинок [20, 21]. В якості металоорганічних прекурсорів використовують ацетилацетонати [22] та карбоніли [23] заліза, а типовими ПАР є жирні кислоти [24], зокрема олеїнова кислота [25]. Вирішальними параметрами для контролю розміру та морфології магнітних наночастинок є співвідношення вихідних реагентів: металоорганічних сполук, поверхнево-активної речовини та розчинника. Температура реакції, її тривалість, а також період старіння мають важливе зна-

чення для контролю розміру та морфології наночастинок оксиду заліза.

Класична методика термічного розкладу представлена у роботі [24], де пропонується синтез нанокристалів оксиду заліза з можливістю контролю розміру частинок і фазового складу на основі піролізу залізовмісних солей жирних кислот у безводних розчинах. Авторами були отримані близькі до монодисперсних частинки Fe_3O_4 та представлена можливість регулювання їх розміру в діапазоні від 3 до 50 (рис. 1).

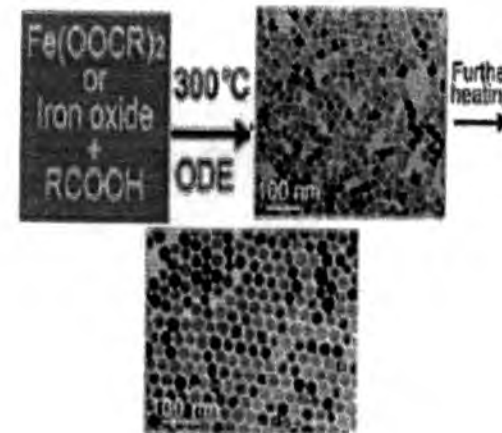


Рис. 1. Схема процесу формування нанокристалів Fe_3O_4 методом піролізу залізовмісної солі [24]

Температуроіндукований розклад металоорганічних комплексів, таких як пентакарбоніли чи олеати заліза призводить до утворення наночастинок оксидів заліза. Зокрема, в роботі [26] методом термічного розкладу пентакарбонілу заліза в присутності олеїнової кислоти з подальшим відпалом при температурі $300^\circ C$ отримано монодисперсний магеміт з розмірами частинок 4-16 нм. Близький результат отримано в роботі [27], де монодисперсний магеміт (розміри частинок 4-16 нм в залежності від умов експерименту) синтезовано методом термічного розкладу пентакарбоніла заліза в присутності олеїнової кислоти при температурі $100^\circ C$.

Використання спиртів та амінокислот при синтезі дозволяє збільшити швидкість і знизити температуру реакції термічного розкладу. Важливим є і питання застосування простих та доступних реактивів, зокрема авторами [20] методом піролізного розкладу отримано нанодисперсний оксид заліза. На першому етапі синтезу на основі хлориду заліза, хлориду натрію та олеїнової кислоти отримувалася олеат заліза, розчин якого в органічних розчинниках дисоціював при температурах $240-320^\circ C$. Розміри синтезованих частинок, диспергованих в гексані чи толуолі становили 5-22 нм в залежності від температури розкладу і тривалості старіння.

Цікавими є варіанти спільного застосування водорозчинних солей та ПАР, зокрема використання $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ і 2-піролідону як координуючої складової, дозволило авторам [28] отримати наночастинки магнетиту з контрольованим середнім розміром 4-60 нм. Близькі до монодисперсних наночастинки магеміту (розмір 15-20 нм) були отримані в результаті

термічного розкладу ацетату заліза на повітрі при $400^\circ C$ [29].

Пропонуються і оригінальні методи, що поєднують простоту та ефективність, зокрема авторами [30] нанокомпозит $\alpha-Fe_2O_3/\gamma-Fe_2O_3$ (розміри 3-13 нм) отримували ініційованим мікрохвильовим випромінюванням термічним розкладом $Fe(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, причому було відзначено, що ріст вмісту гематиту викликає зниження температури переходу наночастинок $\gamma-Fe_2O_3$ в суперпарамагнітний стан.

Узагальнюючи, можна відзначити, що методом високотемпературного розкладу органічних залізовмісних сполук з використанням органічних розчинників і ПАР отримуються наночастинки з високим рівнем монодисперсності та можливістю контролю їх розміру. Піролізний розклад дає можливість отримати монодисперсні наночастинки магеміту та магнетиту. Недоліком методу є застосування токсичних і дорогих прекурсорів та обмежена керованість морфологією частинок матеріалу.

III. Сольвотермальний синтез

Сольвотермальний метод передбачає перебіг гетерогенної реакції при відносно високому тиску (вище 10 атм) і невисокій температурі ($200-250^\circ C$). Застосування методу для синтезу нанодисперсних оксидів заліза є порівняно вузьким, так як механізми протікання багатокомпонентних гетерогенних реакцій до кінця не з'язовані, проте він дозволяє отримати монофазні матеріали з складною морфологією поверхні [31].

Гідротермальний процес передбачає виникнення фазового переходу на межі розділу тверде тіло/ розчин і формування нової фази в процесі синтезу. В роботі [32] повідомляється про гідротермальний синтез монодисперсних гідрофільних мікросфер магнетиту розміром 200 нм. Гідротермальний синтез передбачав змішування сумішей $FeCl_3$, етиленгліколя, ацетату натрію і поліетиленгліколю в автоклаві при температурі $200^\circ C$ протягом 8-72 год. Етиленгліколь застосовується в якості високотемпературного відновника; ацетат натрію – стабілізатора для запобігання електростатичної агломерації частинок, поліетиленгліколь – ПАР що попереджує асоціацію частинок.

Авторами [33] в результаті гідротермальної обробки розчину хлориду заліза впродовж 20 годин при температурі $130-150^\circ C$ в присутності сечовини отримано ультрадисперсні стержневидні частинки магнетиту довжиною близько 80 нм. У роботі [34] досліджувався вплив рН і температури реакційного середовища при гідротермальном синтезі на розмір і морфологію частинок гематиту, причому відзначено, що розмір частинок зменшується із збільшенням значення рН. Схожі результати отримані авторами [35], відповідно до даних яких морфологія ультрадисперсних композитних порошків гематиту та магнетиту/магеміту з середнім розміром близько 70 нм, синтезованих гідротермальним методом при $150^\circ C$ у присутності гідразину різко залежить від рН реак-

ційного середовища. Наностержні гематиту були успішно отримані гідротермальним методом з наступною термообробкою отриманого осаду з вико ристанням ізопропанолу і нітрилотриоцтової кислоти авторами [36].

Контроль за розміром наночастинок магнетиту введеним в реакційне середовище при гідротермальній синтезі аніонів різного типу проведено у [37] (рис. 2). Встановлено, що розмір часток (діапазон 10-40 нм) залежить від відносної концентрації лактату (викликає зменшення розмірів частинок) і сульфат-іонів (викликає збільшення їх розмірів).

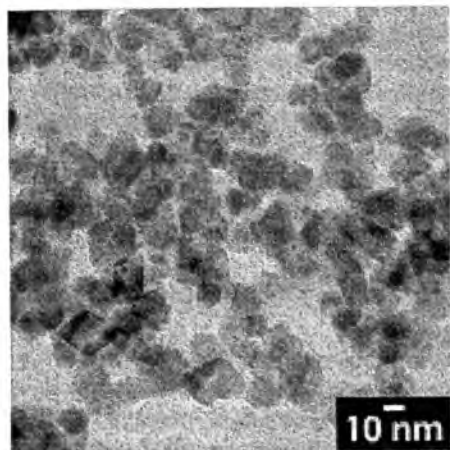


Рис.2 Наночастинки магнетиту, отримані гідротермальним методом [37].

Монодисперсні наночастинки з розмірами в діапазоні 10-110 нм були синтезовані гідротермальним методом при температурі 200°C протягом 24 год у роботі [38]. Досліджувався вплив часу обробки та рН розчину на розмір синтезованих частинок. Виявлено, що з ростом рН розмір частинок зростає. Авторами [39] для синтезу наночастинок магнетиту з контрольованими розмірами (розмір 15-31 нм) застосоване гідротермальне окислення хлористого заліза в водному розчині. Таким чином, отримані результати є доволі різномірними і деколи суперечливими.

Основною перевагою гідротермального методу є можливість активного впливу на морфологію частинок оксидів заліза, що, в свою чергу, впливатиме на їх електрохімічні та магнітні властивості. Пропонується цілий ряд робіт, в яких повідомляється про синтез одно-, дво-, трьохмірних наноструктур оксидів заліза. Матеріали синтезуються у вигляді масивів нанодротів [40], нанострічок [41] (рис.3), нанотрубок, пластин [42]. Авторами [43] представлено простий та ефективний метод створення носіть з частинок гематиту.

Цікавою є робота [44] в якій здійснено розгляд всіх етапів гідротермального синтезу наностержнів α - Fe_2O_3 з встановленням впливу на розміри та форму частинок аніонів PO_4^{3-} , які входили до складу ПАР (рис. 4).

Авторами [45] при застосуванні тих же прекурсорів – водного розчину $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ та $NH_4H_2PO_4$ як ПАР отримано нанокільця α - Fe_2O_3 , причому нагрів реакційного середовища відбувався мікрохвильовим

опромінюванням, а морфологія частинок залежала від його тривалості (рис. 5).

Авторами [46] описано гідротермальний синтез наночастинок магнетиту з розчинів $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ та $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ в присутності $NH_4H_2PO_4$, тобто присутність в реакційному середовищі іонів Fe^{2+} буде визначальним для нуклеації фази Fe_3O_4 при інших рівних умовах. Загалом, в подібному випадку стають можливими два варіанти розвитку процесу – формування нанокристалів Fe_3O_4 та їх паралельне окислення до γ - Fe_2O_3 . [47]. Для наночастинок температура фазового переходу магнетит/магеміт знижується і становить близько 600°C.

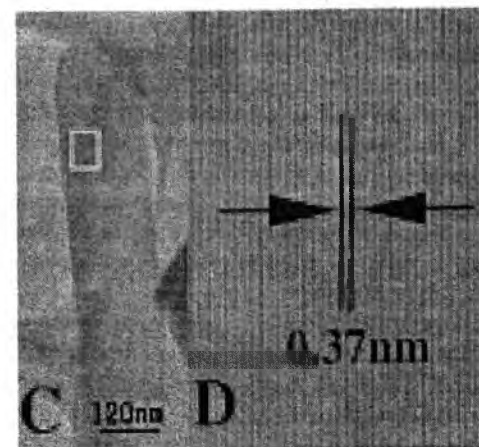
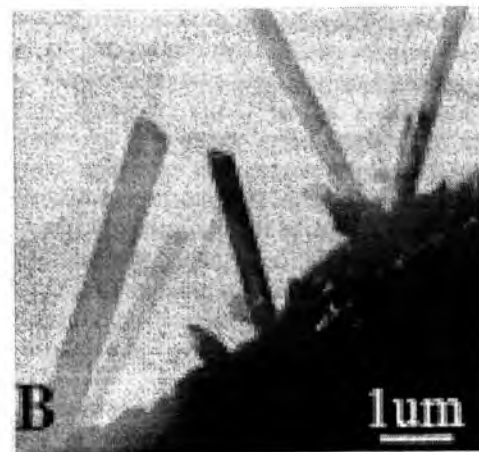
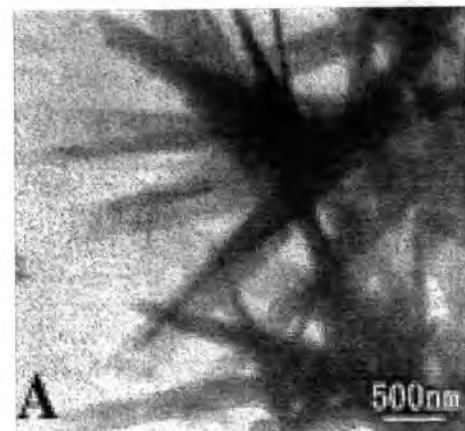


Рис. 3. Нанострічки α - Fe_2O_3 сформовані при гідротермальній синтезі [40].

Про ефективний метод отримання шаруватих наностержнів оксиду заліза повідомлено у [48]. Структура і розмір частинок, як відзначалося в попередніх роботах, залежить від рН реакційного середовища та умов проведення гідротермального процесу. Електронно-емісійна мікроскопія показала формування наностержневих структур оксиду заліза. Спосіб синтезу наностержнів оксиду заліза розроблений авторами [49] передбачає використання розчину сульфату заліза в перекисі водню та регулювання температури реакції в гідротермальній синтезу (200°C).

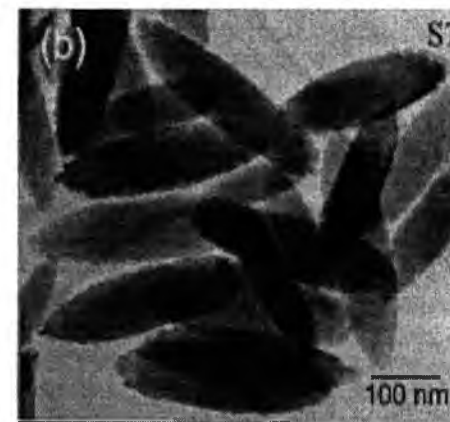
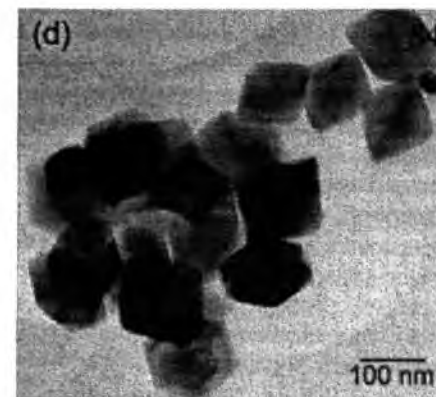


Рис. 4 Наночастинки α - Fe_2O_3 отримані гідротермальним методом з розчину $FeCl_3$ при відсутності (а) та при наявності ПАР $NH_4H_2PO_4$ (б) [44].

В ряді випадків морфологічні особливості визначають практичні напрямки застосування матеріалу. Зокрема, авторами [50] повідомляється про синтез ієрархічних наноструктурованих порожнистих сфер з наночастинок Fe_3O_4 чи γ - Fe_2O_3 гідротермальним методом поєднаним з мікрохвильовим нагрівом на основі розчину $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в етиленгліколі та в присутності $NaOH$ (рис.6). Планується застосування таких структур для перенесення ліків чи іммобілізації білків.

Важливий вплив на магнітні та електричні властивості магеміту має морфологія наноструктур. Як правило, енергетичні стани наночастинок прямо залежать від їх розміру, форми, характеру кристалічної анізотропії. У роботі [51] представлено ефективний і простий спосіб синтезу нанотрубчастих частинок магеміту гідротермальним методом з подальшим відпалом матеріалу та представлено дослі-

дження особливості його структури і магнітних властивостей. Синтез нанотрубчастих структур магеміту передбачав ультразвукове диспергування водних розчинів хлориду заліза, сульфату натрію та фосфатної добавки $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ та термічну обробку суміші в автоклаві при 220°C з наступним прожарюванням осаду при 400°C на повітрі. Відповідно до [52] перехід гематит/магеміт відбувається шляхом відновлення та окислення гематиту при 523 K на повітрі.

Гідротермальний метод синтезу нанокільць магеміту і гематиту представлено у [53]: Основними чин-

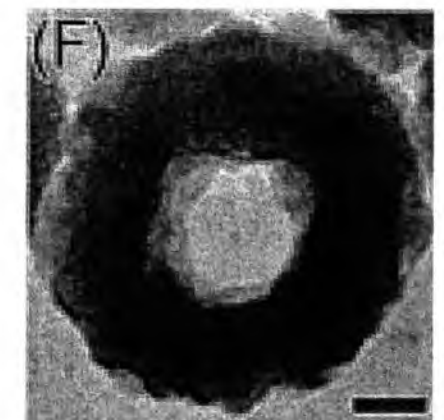
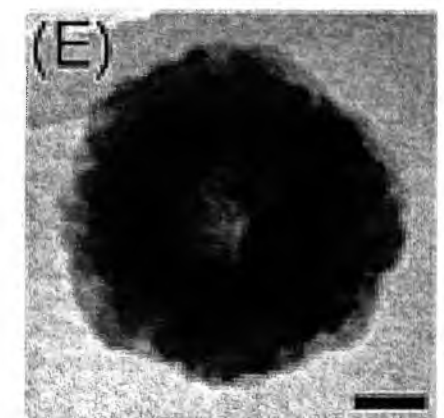
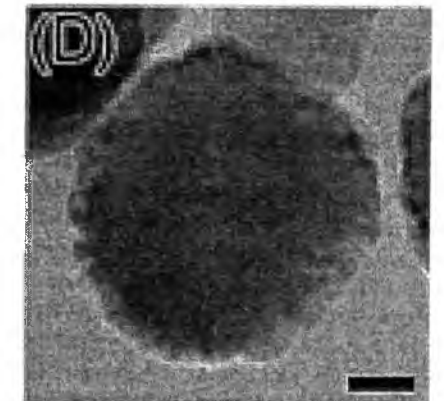


Рис. 5 Наночастинки α - Fe_2O_3 отримані гідротермальним методом за умови мікрохвильового впливу з водного розчину $FeCl_3$ при наявності $NH_4H_2PO_4$; час опромінювання 50 с, 100 с, 25 хв.

никами, які визначали процес формування нанокілець та механізм їх росту були: час реакції, концентрація прекурсорів, температура та рН середовища. Збільшення концентрації $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ супроводжувалось зміною наноструктур від стержнів, трубок до нанокілець; температура реакції формування кілець становила 220-240 С.

В роботі [54] проаналізовано механізм утворення мезопористих частинок гематиту синтезованих гідротермальним методом та досліджено вплив концентрації вихідного прекурсор у розчині на процес формування структури матеріалу. Як вихідний прекурсор вико ристовували нітрат заліза. Мезопористий порошок гематиту (величина пор 5-20 нм) утворюється при збільшенні молярної концентрації прекурсор у розчині за рахунок агрегації первинних зерен. При зростанні молярності розчину (4М) і підвищенні температури відбувається перекристалізація матеріалу і утворюються частинки розміром кілька сотень нанометрів.

Встановлення механізмів впливу гідротермальної обробки на стабілізацію нанопорошку оксиду заліза було зроблено у роботі [55]. Нанопорошок оксиду заліза був синтезований ефектрохімічним методом з використанням вуглецевого електрода та водного розчину NaCl при постійних температурі електролізу, рН середовища та густині струму. Частику синтезованого порошку варили при 360 К протягом 2 годин і висушували на повітрі, а іншу частину завантажували у тефлонову автоклаву і нагрівали до температури 433–483 К протягом 2 годин. Отриманий осад промивали у дистильованій воді до досягнення провідності 10 мкОм/см. Дослідження температурної залежності намагніченості зразків у атмосфері аргону показала, що гідротермальна обробка стабілізує магнітну структура порошоків, зменшення намагніченості насичення та зростанням температури Кюрі до 920К. Причиною цього може вважатися дифузійний рух йонів H^+ в октаедричні порожнини структури матеріалу.

Хоча гідротермічний метод є доволі універсальний, проте одним з основних недоліків традиційного гідротермального синтезу є порівняно повільна кінетика реакції, що обмежує навіть дрібномасштабне виробництво матеріалу. Для усунення цього недоліку застосовують комбіновані методи. Зокрема, ефективний НВЧ-гідротермальний спосіб отримання супер-

парамагнітних частинок магеміту з малим розподілом за розмірами представлений у роботі [56].

Можливості мікрохвильового нагріву, що супроводжує гідротермальний синтез неорганічних і органічних матеріалів в даний час є предметом зростаючого інтересу [57]. Мікрохвильовий нагрів може бути використаний в процесі гідротермального синтезу, і це призводить до збільшення швидкості кристалізації матеріалу [58]. Основною перевагою мікрохвильового нагріву є ріст швидкості реакції у зв'язку з локалізованим нагрівом розчину. Авторами [56] для синтезу оксиду заліза було взято 0,05 М розчини $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні 1:0,2 які були введені у автоклав з 20-ти % розчином NaOH . рН отриманого розчину збільшували до 12 з наступним нагрівом при температурі 150°C з одночасним НВЧ – опроміненням. Синтезований матеріал був нанодисперсним магемітом, розмір кристалітів близько 11 нм. Отримані результати підтверджені ТЕМ – зразки складаються з агломерованих сферичних частинок розміром 9-13 нм. Дослідження залежності намагніченості від температури та величини прикладеного поля показали, що наночастинки перебувають у суперпарамагнітному стані при кімнатній температурі.

Нанорозмірні ланцюжкові структури магнетиту, магеміту та гематиту, розміром 50–60 нм, були отримані в процесі зміни умов гідротермального синтезу із тетрагідрат хлориду заліза у роботі [59]. Для синтезу магнетиту $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в етиленгліколі з наступним додаванням ацетату натрію та поліетиленгліколю як окислювача і диспергатора. Після витримки в автоклаві при температурі 190° С протягом 5 годин отримувался нанодисперсний магнетит. Для отримання нанодисперсного магеміту (рис. 7) синтезований матеріал відпалювався при температурі 250°C протягом 8 годин в присутності O_2 .

У роботі [60] наночастинки гематиту синтезовано методом гідротермального синтезу з використанням FeCl_3 і Na_2SO_4 в якості вихідних прекурсорів та подальшого відпалу при температурі 600°C протягом 2 годин. Синтезовані наностержні $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з середнім діаметром від 10 до 35 нм при середній довжині 35-

110 нм. Аналіз оптичних спектрів поглинання у видимому діапазоні підтвердив очікування нових енергетичних рівнів, пов'язаних з поверхневими станами йонів заліза. Фіксувалися смуги поглинання пов'язані із переходом електрона від кисню до заліза в ядрі частинки.

IV. Синтез у мікроемульсіях

Мікроемульсії складаються з термодинамічно стабілізованої нерозчинної дисперсної фази, ізотропно диспергованою у неперервному дисперсному середовищі. ПАР додаються для зниження поверхневого натягу дисперсної фази, що запобігає зростанню і агломерації частинок, які утворюються. Мікроемульсії можуть бути двох типів: прямі і зворотні, в залежності від концентрації компонентів дисперсної фази і дисперсного середовища. Розміри зворотніх міцел, які працюють як мікрореактори для синтезу наночастинок, термодинамічно визначаються молярним співвідношенням вода-ПАР [61]. Змінюючи концентрацію дисперсної фази і ПАР, можна змінювати розміри крапель (нанореакторів) в діапазоні 1-100 нм. За рахунок строгого контролювання металовмісних сполук у кожній міцелі, можна контролювати не тільки склад та середні розміри наночастинок, але й структури та форму матеріалу, синтезуючи монодисперсні зразки з малою дисперсністю сферичної, циліндричної чи пластинчастої форми [62].

Зокрема, у роботі [63] при кімнатній температурі в розчині нітрату заліза в присутності етиленоксиду були синтезовані наностержні FeOON діаметром $8,2 \pm 1,5$ нм і довжиною 106 ± 16 нм. Встановлено, що ПАР впливає на процес формування та росту наностержнів.

Монодисперсні наночастинки магеміту були отримані [64] за умови формування емульсії в олійній кислоті. Отриманий матеріал характеризувався вузьким розподілом за розмірами в межах $3,5 \pm 0,6$ нм і високим значенням намагніченості насичення. У роботі [65] описано метод синтезу магеміту в мікроемульсіях. В якості вихідних прекурсорів вико ристовували водні емульсії нітрату заліза та гептану, а міцелоутворюючим агентом використовували цетилтриметиламодій-бромід, як осаджуючий агент – розчин аміаку з досягненням рН=9. В результаті темплатного синтезу з використанням мікроемульсій формувались мезопористі еліпсоїдальні магнітні наночастинки магеміту з діаметром 50 нм, питомою площею поверхні $40 \text{ м}^2/\text{г}$ та середнім розміром пор 6 нм. Встановлено, що використання ПАР істотно впливає на поверхневі властивості зразків; взаємодія міцелоутворюючої ПАР із неорганічним прекурсором визначає характер формування мезопористої структури матеріалу. У роботі [66] повідомляється про синтез нанорозмірних кристалічних часток магеміта чітко визначеного розміру методом мікроемульсії при високій температурі з використанням ацетилацетонату заліза (III). Розподіл часток за розмірами складав 2-10 нм. Автори [67] повідомили

про отримання розмірноконтрольованих ультрамалих часток магнетиту (12-16 нм) вико ристанням $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_3$ та олеїнової кислоти. Повільний ріст зерен дозволив контролювати розміри наночастинок.

V. Золь-гель синтез

Золь-гель метод належить до хімічних методів отримання високодисперсних колоїдних неорганічних і органічних гібридних сполук. Отримання оксидів заліза золь-гель методом є універсальною технологією, яка дозволяє формувати різноманітні структури при кімнатних температурах, контролювати процес синтезу, забезпечувати однорідність багатоконпонентних систем, за рахунок змішування в рідкому середовищі. Структура і фазовий склад нанорозмірних оксидів заліза одержаних золь-гель синтезом визначається типом прекурсорів, співвідношенням між ними, початковими умовами синтезу та значенням рН.

Синтез наночастинок оксидів заліза золь-гель методом передбачає ряд стадій: хімічну реакцію гідролітичної поліконденсації йонів з розчинів солей заліза; утворення багатоядерних гідрокомплексів, агрегація яких приводить до формування зародків нової фази; процес формування високодисперсного колоїдного розчину – золя, та перетворення його в гель шляхом формування тривимірної сітки гідрокомплексів оксидів заліза. Таким методом були отримані наночастинки оксиду заліза із гелю гідрооксиду заліза, утвореного змішуванням розчинів хлориду заліза FeCl_3 та NaOH , і наступним старіння гелю при 100°C протягом 8 днів [68], [69].

Теоретичні розрахунки впливу розмірних ефектів на магнітні властивості наночастинок магеміту, виконані авторами [70] з застосуванням класичної моделі Дірака-Гейзенберга та врахуванням обмінних і дипольярних взаємодій, передбачають різницю ходу температурних залежностей намагніченості насичення для приповерхневої та внутрішньої зон наночастинок. У роботі [71] магнітні властивості наночастинок магеміту досліджено методом Монте-Карло на основі тривимірної класичної моделі Гейзенберга; проведено моделювання кристалічної структури шпінелі сферичних частинок із врахуванням надобмінної взаємодії між йонами заліза у тетра- та окта- позиціях і впливу поверхневої анізотропії на зміну температури Кюрі наночастинок у порівнянні з об'ємними матеріалами. Зменшення температури Кюрі та намагніченості при низьких температурах (близько 0 К) для наночастинок виникає у зв'язку з порушенням симетрії та наявності приповерхневого шару, для якого існує кутовий розподіл поверхневої анізотропії.

Висновки

Проведено літературний огляд основних хімічних методів отримання нанодисперсних оксидів заліза. Встановлено основні закономірності впливу методу синтезу на підбір фізико-хімічних

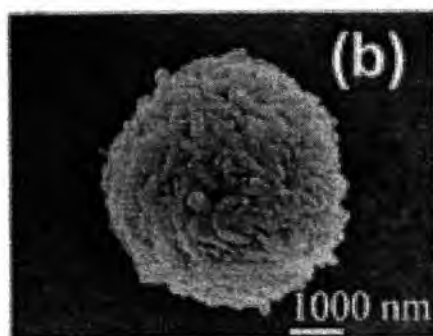


Рис. 6. Зображення порожнистих сфер сформованих з наночастинок Fe_3O_4 [50].

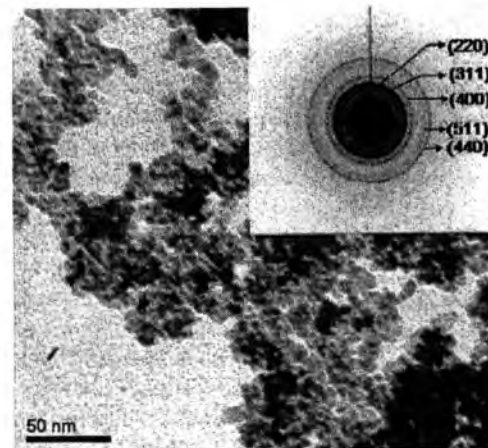


Рис. 7. Зображення агломератів наночастинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, отриманих гідротермальним методом [59].

властивостей матеріалів. Ефективним способом отримання нанодисперсних оксидних фаз заліза є золь-гель метод, який дозволяє контролювати і цілеспрямовано змінювати фазовий склад та морфологію матеріалу, формувати різноманітні структури при кімнатних температурах, контролювати процес синтезу, забезпечувати однорідність багатокомпонентних систем за рахунок змішування в рідкому середовищі. Структура і фазовий склад синтезованих матеріалів при цьому визначається типом прекурсорів, співвідношенням між ними, початковими умовами синтезу та значенням рН реакційного середовища

Коцюбинський В.О. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;
Груб'як А.Б. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;
Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

- [1] Z.Z. Bandic, R.H. Victora. Institute of Electrical and Electronics Engineers. 96(11), 1749 (2008)
- [2] Z. Li, M. Kawashita, N. Araki, M. Mitsumori, M. Hiraoka, M. Doi. J. Biomater Appl March. 25, 643 (2011).
- [3] M.A. Willard, L.K. Kurihara, E.E. Carpenter, S. Calvin, V.G. Harris. Inter. Maters. Rev. 49(3), 125 (2004).
- [4] D. Thapa, V.R. Palkar, M.B. Kurup, S.K. Malik. Mater. Lett. 58(22-23), 2692 (2004).
- [5] R. Massart. IEEE Trans. Magn. 17, 1247 (1981).
- [6] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J.N Pons. Prog. Colloid Polym. Sci. 100, 212 (1996).
- [7] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J.N Pons. J. Mol. Liq. 83, 233 (1999).
- [8] N. Fauconnier, J.N Pons A., J. Roger, J. Bee. Colloid Interf. Sci. 194(2), 427 (1997).
- [9] B. Denizot, G. Tanguy, F.J. Hindre, E. Rump, J. Jacques Le Jeune, P. Jallet. Colloid Interf. Sci. 209(1), 66 (1999).
- [10] L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy, J. Jacques Le Jeune, P. Jallet. J. Colloid Interf. Sci. 212(2), 474 (1999).
- [11] E. Tronc, P. Belleville, J.-P. Jolivet, J. Livage. Langmuir. 8, 313 (1992).
- [12] L. Vayssie`res, C. Chane`ac, E. Tronc, J.-P. Jolivet. J. Colloid Interf. Sci. 205(2), 205 (1998).
- [13] P. Tartaj, M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreño, C.J. Serna. Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles. («Handbook of Magnetic Materials», Amsterdam, 2006).
- [14] Y.S. Kang, S. Risbud, J.F. Rabolt, P. Stroeve. Chem. Mater. 8(9), 2209 (1996).
- [15] J. Lee, T. Isobe, M. Lee Senna. Colloids Surf. A. 109, 121 (1996).
- [16] A. Bee, R. Massart, S. Neveu. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 149, 6 (1995).
- [17] Z. Cheng, A.L. Kuan Tan, Y. Tao, D. Shan, K.E.Ting, X.J.Yin. International Journal of Photoenergy. 2012, 1 (2012).
- [18] Z. Cheng, A.L. Kuan Tan, Y. Tao, D. Shan, K.E.Ting, X.J.Yin. International Journal of Photoenergy. 2012, 1 (2012).
- [19] H. Pardoe, W. Chua-anusorn, T.G. St. Pierre, J. Dobson. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 225(1-2), 41 (2001).
- [20] J. Park, K. An, Y. Hwang. Nat. Mater. 3, 891 (2004).
- [21] F.X. Redl, C.T. Black, G.C. Papaefthymiou. J. Am. Chem. Soc. 126(44), 14583 (2004).
- [22] J. Rockenberger, E.C. Scher, A.P. Alivisatos. J. Am. Chem. Soc. 121, 11595 (1999).
- [23] D. Farrell, S.A. Majetich, J.P. Wilcoxon. J. Phys. Chem. B. 107(40), 11022 (2003).
- [24] N.R. Jana, Y. Chen, X. Peng. Chem. Mater. 16(20), 3931 (2004).
- [25] A.C.S. Samia, K. Hyzer, Q.J. Jin, J. S. Jiang, S.D. Bader, X.-M. Lin. J. Am. Chem. Soc. 127(12), 4126 (2005).
- [26] J. Park, E. Lee, N.M. Hwang, M. Kang, S.C. Kim, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, T. Hyeon. Angew.Chem. Int. Ed. 44(19), 2872 (2005).
- [27] T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park. J. Am. Chem. Soc. 123(51), 12798 (2001).
- [28] Z. Li, Q. Sun, M. Gao. Angew. Chem. Int. Ed. 44(1), 123 (2005).
- [29] K. Kluchova, R. Zboril, J. Tucek, M. Pecova. Biomaterials. 30(15), 2855 (2009).
- [30] O. Acarbas, M. Ozenbas. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 8(2), 655 (2008).
- [31] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y Li. Nature. 437, 121 (2005).
- [32] H. Deng, X. Li, Q. Peng. Angewandte Chemie. 117(18), 2842 (2005).
- [33] A. Saric, K. Nomura, S. Popovic. Mater. Chem. Phys. 52(3), 214 (1998).
- [34] K.K. Sahu, C. Rath, N.C. Mishra. J. Colloid Interf. Sci. 185(2), 402 (1997).
- [35] Y. Li, H. Liao, Y. Qian. Mat. Res. Bull. 33, 841 (1998).
- [36] M.M. Lin, H. Kim, M. Mohammad. Nano Reviews. 1, 1 (2010).

- [37] M. Naoya, T. Iwasaki, S. Watano, T. Yanagidab, T. Kawaib. Current App. Phys. 10, 801 (2010).
- [38] O. Horner, S. Neveu, S. de Montredon, J.-M. Siaugue, V. Cabuil. Journal of Nanoparticle Research. 11(5), 1247 (2009).
- [39] G. Song, S. Xiangyang, S. Kai, C. Li, C. Uher, J.R. Baker, M.M. Banaszak Holl, B.G. Orr. J. Phys. Chem. C. 113, 13593 (2009).
- [40] Y.L. Chueh, M.W. Lai, J.Q. Liang, L.-J. Chou, Z.L. Wang. Adv. Funct. Mater. 16(17), 2243 (2006).
- [41] H. Wang, X. Zhang, B. Liu, H. Zhao, Y Li, Y Huang.. Chemistry Letters. 34(2), 184 (2005).
- [42] J. Lu, X. Jiao, D. Chen, W. Li. J. Phys. Chem. C. 113, 4012 (2009).
- [43] Lu H.B. Hematite nanochain networks: Simple synthesis, magnetic properties, and surface wettability / H.B. Lu, L. Liao, J.C. Li, M. Shuai, Y.L. Liu. Applied Physics Letters. 92(9), 093102 (2008).
- [44] T.P. Almeida, M. Fay, Y. Zhu, D. Paul. J. Phys. Chem. C. 113, 18689 (2009).
- [45] X. Hu, J.C. Yu, J. Gong, Q. Li, G. Li. Adv. Mater. 19, 2324 (2007).
- [46] T.J. Daou, G. Pourroy, S. Begin-Colin, J.M. Grenèche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legaré, P. Bernhardt, C. Leuvre, G. Rogez. Chem. Mater. 18, 4399 (2006).
- [47] H. Zhu, D. Yang, L. Zhu, H. Yang, D. Jin, K. Yao. J. Mater. Sci. 42, 9207 (2007).
- [48] X.-L. Fang, Y. Li, C. Cheng, Q. Kuang, X.-Z. Gao, Z.-X. Xie, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng. Langmuir. 26(4), 2745 (2010).
- [49] Y. Dong, H. Yang, R. Rao, A. Zhang. J. Nanoscience and Technology. 9(8), 4774 (2009).
- [50] S.-W. Cao, Y.-J. Zhu, M.-Y. Ma. J. Phys. Chem. C. 112, 1851 (2008).
- [51] W. Wu, X.H. Xiao, S.F. Zhang, T.C. Peng, J. Zhou, F. Ren, C.Z. Jiang. Nanoscale Res Lett. 5(9), 1474 (2010).
- [52] I. Mitov, Z. Cherkezova-Zheleva, V. Mitrov. Phys. Status Solidi. A. 161(2), 475 (1997).
- [53] B. Liv, Y. Xu, Q. Gao D. Wu, Y. Sun. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 10, 1 (2010).
- [54] Burukhin A., Churagulov B., Oleynikov N., Knot'ko V. 1, 1 (2001).
- [55] Lj. Vulićević, N. Ivanović, A. Maričić, M. Srećković, S. Vardić, M. Plazinić, Ž. Tomić. Science of Sintering. 39(1), 85 (2007).
- [56] V. Sreeja, P.A. Joy. Materials Research Bulletin. 42, 1570 (2007).
- [57] K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan. Chem. Mater. 11(4), 882 (1999).
- [58] S. Komarneni, H. Katsuki. Pure Appl. Chem. 74(9), 1537 (2002).
- [59] M.S. Islamac, J. Kurawakia, Y. Kusumotoa, M. Abdulla-Al-Mamun, M.Z. Bin Mukhlis. J. Sci. Res. 4(1), 99 (2012).
- [60] M. Dawy, S.K. El-Mahy, E.A. El Aziz. Australian Journal of Basic and Applied Sciences. 6(4), 55 (2012).
- [61] D. Makovec, A. Kosak. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 289, 32 (2005).
- [62] C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M.J. Garcia-Celma. Curr. Opin. Colloid Interf. Sci. 10(3-4), 102 (2005).
- [63] F. Geng, Z. Zhao, H. Cong J. Gengb, H.-M. Chenga. Materials Research Bulletin. 41(12), 2238 (2006).
- [64] J. Vidal-Vidal, J. Rivas, M.A. Lopez-Quintela. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 288(1-3), 44 (2006).
- [65] А.Е. Петрова, Е.А. Чеканова. Альтернативная энергетика и экология. 1(45), 70 (2007).
- [66] Y. Lee, J. Lee, C.J. Bae, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-H. Park, T. Hyeon. Adv. Funct. Mater. 15(3), 503 (2005).
- [67] S. Sun, H. Zeng. J. Am. Chem. Soc. 124, 8204 (2002).
- [68] T. Sugimoto, K. Sakata. J. Colloid Interf. Sci. 152, 587 (1992).
- [69] T. Sugimoto, K.J. Sakata, A. Muramatsu. Colloid Interf. Sci. 159(2), 372 (1993).
- [70] H. Kachkachi, A. Ezzir, M. Nogu`es, E. Tronc. J. Magn. Mat. 221, 1 (2000).
- [71] J. Restrepo, Y. Labaye, J. M. Greneche. Revista de la Sociedad Colombiana de Física. 38(4), 1559 (2006).

A.B. Hrubciak¹, V.O. Kotsyubynsky¹, V.V. Moklyak²

Methods of Synthesis of Nanodispersed Iron Oxides

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, v_kotsyubynsky@mail.ru

²Institute of Metal Physics, National Academy of Science, 36 Ac. Vernadsky Boulevard., Kyiv, 03680, Ukraine, mvvmcv@mail.ru

The paper deals with the classification and analysis of main chemical methods of nanostructure iron oxide synthesis. Literature data are systematized to select a universal method for revealing the relationship between the conditions of synthesis and structural, morphological and magnetic properties of nanomaterials.

Keywords: nanodispersed iron oxides, particuls, metod of synthesis, mahemit, crystal structure.

УДК 539.23

ISSN 1729-4428

О.І. Нестеренко, М.Г. Нестеренко

Витискування елементів проникнення в перехідній зоні під дифузійними шарами, що зростають

Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8,
Дніпропетровськ 49005; e-mail: ngn1950@ukr.net

Розглянута кінетика дифузії елементів проникнення на прикладі дифузійного насичення бором та сіліцієм залізо-вуглецевої матриці (γ -залізо). В процесі дифузійного насичення утворюються і ростуть шари інтерметалідів системи Fe-B-Si, а вуглець витискується углиб матриці. Розглянуті лінійний, параболічний та логарифмічний закони руху міжфазної границі між шарами інтерметалідів і сталеву матрицею та розв'язані задачі про дифузійний перерозподіл вуглецю в перехідній зоні. Встановлено, що в усіх розглянутих випадках внаслідок виштовхування вуглецю відбувається підвищення його концентрації на рухомій міжфазній границі. У випадку: а) лінійного закону руху концентрація вуглецю на міжфазній границі зростає пропорційно товщині нанесеного захисного покриття; б) параболічного закону руху концентрація вуглецю на границі залишається сталою; в) логарифмічного закону руху концентрація вуглецю на міжфазній зменшується з часом.

Ключові слова: тверде тіло, дифузія, міжфазна границя, дифузійне насичення, перерозподіл вуглецю.

Стаття постуила до редакції 13.03.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Сучасне технологічне обладнання та технологічні процеси вимагають покращення якості конструкційних матеріалів, що працюють при високих температурах та в агресивних середовищах. Ефективним засобом збільшення зносо- та термостійкості, а також зниження швидкості окислення металів та сплавів є утворення на їх поверхні захисних шарів. Збільшення зносо- та корозійної стійкості вуглецевих сталей, які є основним конструкційним матеріалом більшості технологічних пристроїв, досягається шляхом нанесення боридних, силіцидних та боросиліцидних захисних шарів [1, 2].

При нанесенні цих шарів формуються та ростуть дифузійні шари боридів, силіцидів та боросиліцидів [2]. Вуглець, що є домішкою проникнення в залізній матриці, буде "виштовхуватися" углиб сталі дифузійними шарами, що ростуть, які складаються з інтерметалідів елементів проникнення бора та сіліція з залізом [2]. Іншими словами, при формуванні захисних шарів відбувається виштовхування вуглецю елементами проникнення бором та сіліцієм. В результаті такої дифузії елементів проникнення під дифузійними шарами, що ростуть та складаються з інтерметалідів систем Fe-B, Fe-Si и Fe-B-Si, утворюється перехідна зона із збільшеною кількістю

вуглецю [2]. Збільшення концентрації вуглецю під границею: дифузійні шари - сталеву матрицю (в подальшому будемо називати її міжфазна границя), призводить до утворення в перехідній зоні перліту та погіршення механічних властивостей перехідної зони. Зростання зерен перліту суттєво залежить від швидкості руху цієї границі [2].

Вплив швидкості руху цієї границі на перерозподіл вуглецю є предметом цього дослідження.

1. Постановка задачі

Дифузія вуглецю в напівнескінченну матрицю з міжфазною границею $\Gamma(t)$ визначається рівнянням

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \quad \Gamma(t) \leq x < \infty; \quad (1)$$

де $C(x,t)$ - концентрація вуглецю в сталевій матриці; D - коефіцієнт дифузії вуглецю в сталевій матриці.

Початкова умова: вуглець рівномірно розподілено в сталевій матриці

$$C(x,0) = C_0; \quad (2)$$

де C_0 - первісна концентрація вуглецю у сталі.

Граничні умови:

а) на міжфазній границі

$$x = \Gamma(t) \quad -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=\Gamma(t)} = v C(\Gamma(t), t); \quad (3)$$

де $v = \frac{d}{dt} \Gamma(t)$ - швидкість міжфазної границі;

б) в глибині сталеві матриці

$$C(\infty, t) = C_0 \quad (4)$$

Швидкість міжфазної границі залежить від способу нанесення [3] і властивостей захисних шарів, що утворюються. Тому у загальному випадку запишемо рівняння руху міжфазної границі у вигляді

$$\Gamma = \Gamma(t) \quad (5)$$

Система рівнянь (1)-(5) повністю визначає перерозподіл вуглецю в сталевій матриці.

II. Розв'язок задачі

Система рівнянь (1)-(5) для деяких законів руху міжфазної границі допускає аналітичне рішення якщо перейти у рухому систему координат, прив'язану до міжфазної границі. Перепишемо систему рівнянь (1)-(5) в цій системі координат

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}, \quad 0 \leq x < \infty; \quad (6)$$

$$C(x,0) = C_0; \quad -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = v C(0,t); \quad (8)$$

$$C(\infty, t) = C_0 \quad (9)$$

$$\Gamma = \Gamma(t) = 0 \quad (10)$$

Як показано в роботах [4, 5], в залежності від крайових умов рух міжфазної границі має складний характер і може суттєво відрізнятися від параболічного закону руху міжфазної границі. Введемо деякі просторовий та той, що визначає час, масштабні фактори x_0 и t_0 відповідно, які визначають кінетику руху міжфазної границі і виконаємо заміну змінних в рівняннях (6)-(10),

використовуючи ці масштабні фактори:

$$z = \frac{x}{x_0} \quad \tau = \frac{t}{t_0}; \quad D' = \frac{D t_0}{x_0^2}$$

$$\frac{\partial C(z,\tau)}{\partial \tau} = D' \frac{\partial^2 C(z,\tau)}{\partial z^2} + v' \frac{\partial C(z,\tau)}{\partial z}, \quad 0 \leq z < \infty; \quad (11)$$

$$C(z,0) = C_0; \quad (12)$$

$$-D' \frac{\partial C(z,\tau)}{\partial z} \Big|_{z=0} = v' C(0,\tau); \quad (13)$$

$$C(\infty, \tau) = C_0. \quad (14)$$

Окремо відзначимо, що узагальнений параметр D' має у собі константи швидкості руху границі (x_0, t_0) і коефіцієнт дифузії вуглецю в сталевій матриці (D) , що залежить від температури насичення.

Найбільш часто зустрічаються наступні закони руху міжфазної границі: лінійний, параболічний та логарифмічний.

Система рівнянь (6)-(10) у випадку лінійного та параболічного закону руху міжфазної границі має аналітичний розв'язок. Ці рішення наведено у [6].

Проаналізуємо їх.

2.1. Лінійний закон руху міжфазної границі.

В цьому випадку рівняння (6) має вигляд $\Gamma = kt$; $k = \text{const}$, а швидкість руху границі буде

$$v = \frac{d}{dt} \Gamma(t) = k = \frac{x_0}{t_0}.$$

У роботі [6] отримано залежність концентрації вуглецю на міжфазній границі від швидкості руху останньої та коефіцієнту проникнення вуглецю через цю границю.

Якщо міжфазна границя є непроникною для вуглецю, то розподіл концентрації у сталевій матриці визначається функцією

$$C(z,\tau) = C_0 \left(1 - \frac{1}{2} \operatorname{Erfc} \left[\frac{z}{2\sqrt{D'\tau}} + \frac{\sqrt{D'\tau}}{2} \right] + \exp(-z) \operatorname{Erfc} \left[\frac{z}{2\sqrt{D'\tau}} - \frac{\sqrt{D'\tau}}{2} \right] \left(\frac{1-z+D'\tau}{2} \right) + \sqrt{\frac{D'\tau}{\pi}} \exp \left(- \left(\frac{z}{2\sqrt{D'\tau}} + \frac{\sqrt{D'\tau}}{2} \right)^2 \right) \right) \quad (15)$$

Поведінка цієї функції при $x=0$, що відповідає концентрації вуглецю на міжфазній границі, визначається рівнянням:

$$C(0,\tau) = C_0 \left(1 - \frac{1}{2} \operatorname{Erfc} \left[\frac{\sqrt{D'\tau}}{2} \right] + \operatorname{Erfc} \left[- \frac{\sqrt{D'\tau}}{2} \right] \left(\frac{1+D'\tau}{2} \right) + \sqrt{\frac{D'\tau}{\pi}} \exp \left(- \left(\frac{\sqrt{D'\tau}}{2} \right)^2 \right) \right) \quad (16)$$

Для кількісного аналізу функції (15) були використані наступні значення параметрів:

$$1) C_0 = 0.01; \quad D' = 1;$$

Графік функції (15) при відповідних значеннях C_0 та D' наведено на рис. 1.

Як слідує з (15), по-перше, у будь-який момент часу

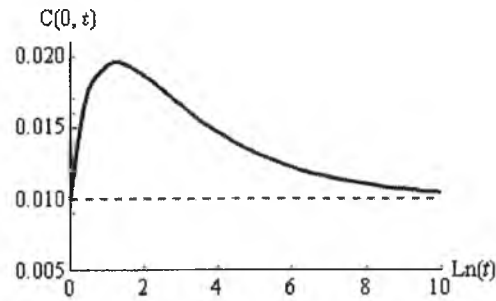


Рис. 1. Залежність концентрації вуглецю на міжфазній границі від часу при лінійному законі руху міжфазної границі (суцільна лінія). Пунктирна лінія – асимптота.

C_0 та D наведено на рис. 1.

Як слідує з (15), по-перше, у будь-який момент часу концентрація вуглецю на міжфазній границі завжди більша, ніж в перехідній зоні, що коректно відображає фізичний зміст виштовхування вуглецю: вуглець може дифундувати тільки углиб матриці. По-друге, зміна концентрації вуглецю на міжфазній границі асимптотично наближається до лінійної залежності. Останнє найбільш чітко видно на рис. 1. Швидкість зростання концентрації вуглецю на міжфазній границі (тангенс кута нахилу асимптоти) згідно (16) визначається співвідношенням

$$\left. \frac{\partial C(0, \tau)}{\partial \tau} \right|_{\tau \rightarrow \infty} = \frac{C_0}{D} \quad (17)$$

Враховуючи лінійне зростання товщини дифузійних шарів після інтегрування (17), отримаємо

$$C(0, \tau) = \frac{C_0 \tau}{D} = C_0 \frac{\Gamma(\tau)}{D x_0} \quad (18)$$

Співвідношення (18) зв'язує товщину дифузійних шарів, що ростуть $\Gamma(\tau)$ з концентрацією вуглецю на міжфазній границі.

При досить значних товщинах дифузійних шарів необхідно організувати достатньо малу швидкість їх росту v , щоб уникнути надмірного пересичення вуглецем перехідної зони, яке призводить до утворенню перліту.

2.2. Параболічний закон руху міжфазної границі.

В цьому випадку рівняння (6) приймає вигляд:

$$\Gamma = 2x_0 \sqrt{\tau}; \quad x_0 = \text{const}$$

Швидкість руху границі буде

$$v = \frac{d}{dt} \Gamma(t) = \frac{x_0}{t_0 \sqrt{\tau}} \quad (19)$$

Аналітичне рішення [6] цікаве тим, що на міжфазній границі концентрація вуглецю залишається сталою протягом усього процесу насичення зразка та дорівнює

$$C(0, t) = \frac{C_0}{1 - \sqrt{\pi} k_1 \exp(k_1^2) \text{Erfc}(k_1)} = C_1, \quad (20)$$

$$\text{де } k_1 = \frac{1}{\sqrt{D}}$$

З фізичних міркувань зрозуміло, що концентрація вуглецю на міжфазній границі повинна зростати від початкового значення C_0 до значення C_1 (20) протягом якогось часу. Але характерний час цього перехідного процесу збільшення концентрації вуглецю на міжфазній границі до значення C_1 невимірно менше, ніж час процесу нанесення дифузійних шарів. Тому виключення перехідного процесу з розгляду практично не впливає на кількісний опис перерозподілу концентрації вуглецю під захисним покриттям та його концентрацію на міжфазній границі.

2.3. Логарифмічний закон руху міжфазної границі.

В цьому випадку рівняння (6) приймає вигляд

$$\Gamma = x_0 \ln(1 + t/t_0) = x_0 \ln(1 + \tau); \quad (21)$$

Тоді швидкість руху границі буде

$$v = \frac{d}{dt} \Gamma(t) = \frac{x_0}{(1 + \tau)t_0}$$

Гранична умова на міжфазній границі $z = \Gamma(t)$

$$-D \left. \frac{\partial}{\partial z} C(z, \tau) \right|_{z=\Gamma(t)} = \frac{1}{(1 + \tau)} C(\Gamma(t), \tau); \quad (22)$$

Рівняння (1), (2), (4), (21), (22) повністю визначають перерозподіл вуглецю в сталевій матриці.

Аналітичне рішення цієї системи рівнянь отримати не вдалося, однак отримати інформацію про поведінку концентрації вуглецю на міжфазній границі можна проаналізувавши разом випадки (2.2 Параболічний закон) і (2.3 Логарифмічний закон).

У випадку 2.2 коефіцієнт дифузії вуглецю в матриці та швидкість руху міжфазної границі визначають значення концентрації вуглецю на цій границі, причому гранична концентрація не змінюється протягом усього процесу зростання дифузійного шару, однак потік вуглецю углиб матриці на границі що рухається змінюється обернено пропорційно \sqrt{t} (19). Таким чином, для кожного значення концентрації вуглецю на міжфазній границі у будь-який момент часу потік вуглецю углиб матриці на міжфазній границі, викликаний її рухом, дорівнює дифузійному потоку вуглецю в матрицю, зв'язаному з його розподілом у перехідній зоні.

У випадку 2.3 швидкість руху міжфазної границі зменшується обернено пропорційно t , тобто, це зменшення відбувається швидше ніж у випадку 2.2. Тому, умова рівноваги для фіксованої концентрації вуглецю на міжфазній границі буде порушуватись. А саме, потік вуглецю углиб матриці на міжфазній

концентрації на границі що рухається. Так як зроблені висновки справедливі для будь-якого моменту часу, то зменшення граничної концентрації вуглецю буде строго монотонною функцією від часу $C(\Gamma(t), t)$. В той же час значення концентрації на границі не може бути менше початкової концентрації C_0 , отже, $C(\Gamma(t), \tau)$ обмежена знизу значенням C_0 . Згідно з теоремою про межу монотонної функції будь-яка обмежена монотонна функція має межу, яка у нашому випадку буде дорівнювати C_0 . Крім того, значення концентрації на рухомій границі в початковий момент часу не може бути більше граничної концентрації, яка встановлюється при параболічному зростанні товщини дифузійного шару (випадок 2) (27). Праву частину рівняння (29) можна помножити і розділити на $\sqrt{\tau}$ і ми отримаємо граничну умову параболічного росту, (випадок 2), в якій константа росту формально змінюється з часом

за законом $\frac{\sqrt{\tau}}{(1 + \tau)}$. Максимум цього виразу

досягається при $\tau = 1$ і величина цього максимуму дорівнює $1/2$. Отже, на міжфазній границі що рухається концентрація дифузанта не більше значення, визначеного рівнянням (27) при

$$k_1 = \frac{1}{2\sqrt{D}}$$

Розв'язок задачі (1), (2), (4), (28), (29) було отримано за допомогою чисельного методу допоміжної сітки [7,8].

Для кількісного аналізу функції (27) константа росту приймалась

$$\frac{k_1}{t_0} = 0,75 \times 10^{-12} \text{ м/с.}$$

Результати розрахунку демонструють всі особливості еволюції концентрації на рухомій границі, відзначені раніше (рис. 2).

Отримані результати можуть бути використані для кількісної оцінки пересичення вуглецю в перехідній зоні.

Висновки

1. У всіх розглянутих випадках внаслідок

[1] Г.Б. Самсонов, В.П. Глухов, Защитные покрытия на металлах (Наукова Думка, Киев, 1970).
 [2] Н. Г. Кайдаш, Л.Н. Четверикова, Вісник Черкаського національного університету 114, 89 (2007).
 [3] О.І. Нестеренко, ФХТТ 5(1), 61 (2004).
 [4] A.I. Nesterenko, Ukr. J. Phys. 49, 582 (2004).
 [5] A.I. Nesterenko, Ukr. J. Phys. 49, 672 (2004).
 [6] А.И. Райченко, Математическая теория диффузии в приложениях (Наукова Думка, Киев, 1981).
 [7] A.I. Nesterenko and N.G. Nesterenko Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz. 24, 374 (1984).
 [8] S.I. Kulikov, A.I. Nesterenko, N.G. Nesterenko, Comput. Maths Math. Phys., 33(3), 365 (1993).

виштовхування вуглецю відбувається підвищення

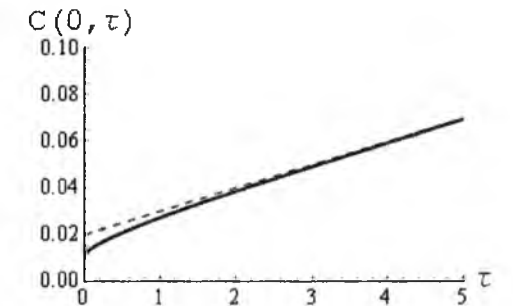


Рис. 2. Графік залежності концентрації вуглецю на міжфазній границі від часу (суцільна лінія). Пунктирна лінія – початкова концентрація вуглецю в матриці.

його концентрації на рухомій міжфазній границі.

2. У випадку лінійного закону руху міжфазної границі концентрація вуглецю в перехідній зоні зростає пропорційно товщині нанесеного захисного покриття. Зростання розмірів захисного покриття призведе до утворення грубозернистого перліту в перехідній зоні.

3. Рух міжфазної границі по параболічному закону призводить до збільшення концентрації вуглецю на границі до конкретного значення, що визначається швидкістю руху границі, яке залишається постійним у процесі подальшого дифузійного насичення.

4. При логарифмічному законі руху міжфазної границі концентрація вуглецю на границі після перехідного періоду являє собою монотонну функцію, що зменшується з часом. Вона обмежена (в початковий момент) граничною концентрацією, яка встановлюється при параболічному рості, а потім швидко зменшується, асимптотично наближаючись до початкової концентрації вуглецю в сталевій матриці.

Нестеренко О.І. - д.ф.-м.н., професор фізики, завідувач кафедри фізики;
Нестеренко М.Г. - к.ф.-м.н., доцент фізики, доцент кафедри фізики.

A.I. Nesterenko, N.G. Nesterenko

**Pushing of Interstitial Elements in the Transition Zone
under the Growing Diffusion Layers***Ukrainian State University of Chemical Technology (Gagarin Avenue, 8, Dnepropetrovsk 49005;
e-mail: ngn1950@ukr.net)*

The kinetics of diffusion of interstitial elements on the example of diffusion saturation with boron and silicon iron- carbon matrix (γ - iron) was considered. The layers of intermetallic Fe - B - Si are formed and grow in diffusion saturation, and carbon is pushed deep into the matrix. Linear, parabolic and logarithmic laws of motion of the interface boundary between the intermetallic layers and steel matrix was considered and solved the problem of the diffusion redistribution of carbon in the transition zone. Found that in all these cases is due to pushing of carbon its concentration are increased at the interphase boundary. In case: a) the linear moving of the interphase boundary carbon concentration at the interphase boundary is proportional to the thickness of protective coatings; b) the parabolic moving of the interphase boundary carbon concentration at the boundary remains constant; c) the logarithmic moving of the interphase boundary carbon concentration at the interphase boundary decreases with time.

УДК 539.4

ISSN 1729-4428

Р.А. Пеленський

Міцність вуглецевих наноплівкок*Інститут енергетики та систем керування, Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С.Бандери, 12, м. Львів, Україна, e-mail: pele@polynet.lviv.ua*

Наночастинки, нанодропки і наноплівки мають дуже високу міцність, яка може перевершувати міцність сталі у десятки разів. Причиною цього явища можна вважати зменшення міжатомних віддалей у наноструктурі. Завдяки надвисокій міцності нановироби стають винятково цінним матеріалом у технологіях відновлювання деталей і виробів.

Ключові слова: міцність, структура нанооб'єктів.*Стаття постуила до редакції 12.05.2014; прийнята до друку 15.09.2014.*

При вирощуванні кристалів з газової фази отримуємо кристали різної товщини. Найбільшу міцність мають найтонші кристали.

Міцність графенової плівки 7000 ГПа, міцність сталі 200 ГПа. Якщо розглянути нанонитку, у поперечному перерізі якої розміщено п'ять атомів чотиривалентної речовини, між атомами встановлюються ковалентні зв'язки. В приповерхневих атомах існують розірвані атомні зв'язки. Поверхневі електрони долають роботу виходу A і розміщуються на електронному листку циліндричної форми. В поєднанні з індукованим позитивним листком, розміщеним концентрично, вони утворюють подвійний шар електричних зарядів. Енергія цього подвійного шару намагається зайняти мінімальний об'єм, тому з'являються доцентрові сили, які стискають структуру, зменшуючи міжатомні віддалі. Виникає зустрічна протидія електрична сила.

Робота виходу електрона з вуглецю має порядок 5 eV, тобто напруга подвійного електричного шару зарядів, що оповиває кристал, буде дорівнювати 5 В. Ємність енергетичного циліндра подвійного шару електричних зарядів становить величину:

$$C_0 = \frac{d}{\epsilon_a 2\pi r l} \quad (1)$$

де d – віддаль на яку рознесені заряди диполя, r – радіус енергетичного циліндра, l – довжина циліндра, ϵ_a – діелектрична проникність середовища.

Енергетичний циліндр подвійного шару зарядів стискається, щоб зайняти мінімальний об'єм простору. Внаслідок цього появляється доцентрова сила:

$$F = \frac{dW}{dr} \quad (2)$$

Радіус енергетичного циліндра має величину, що вимірюється в ангстремах, тому значення сили F надвеликі – здатні зменшувати міжатомні віддалі. При зменшенні міжатомних віддалей збільшується міцність кристала. Особливо цінними є графенові плівки.

Графенові плівки винайдені у 2004 р.

Сьогодні людство освоює тонкоплівкову моноатомну матерію і знаходить для неї безліч нових застосувань. Якості наноплівкових структур перевищують об'ємні суцільні вироби. Деякі з них мають на порядки вищу міцність, ніж сталь, це суперпровідні матеріали або наддосконалі діелектрики чи магнітні напівпровідники. З'явилися наноструктури на основі яких буде здійснена революція в геліоенергетиці, стане можливим забезпечення потреб в енергії за рахунок сонячного випромінювання. Величезний прорив здійснено в побудові накопичувачів інформації.

Відмінності між масивним суцільним об'ємним матеріалом і наноматеріалом, що містить розриви атомних зв'язків на поверхні структур, відбуваються під впливом поверхневих атомів. Локальні приповерхневі області набувають зовсім нових властивостей порівняно з областями суцільного об'ємного середовища.

До появи наноструктур дослідники в основному працювали у симетричному світі: з спінами 1/2 та -1/2, магнітні моменти електронів себе взаємно компенсували, в локальній області середовища не було розподіленого об'ємного заряду. Згідно принципу релаксації Максвелла внесені в середовище електрони виштовхуються на поверхню.

В тонкоплівковому середовищі існує некомпенсований магнітний момент, який рухається в збуреному спіновому середовищі. Причина

виникнення некомпенсованого магнітного моменту полягає в тому, що на поверхні спіни електронів згідно принципу Хунда [1] мають однаковий напрям (+1/2 та +1/2). У такому випадку енергія локальної поверхні області буде мінімальною.

Рух некомпенсованого магнітного моменту M [A/M] спричиняє появу магнітного заряду, з густиною ρ_m [Вб/м³]. Вектор \vec{I} зв'язаний з ρ_m формулою:

$$\operatorname{div} \mu_a \vec{M} = -\rho_m \quad (3)$$

де μ_a – абсолютна магнітна проникність.

Для аналітичного опису процесів у симетричному світі використовувались електродинаміка суцільних середовищ та механіка суцільних середовищ. На їхній основі розвивалися електротехніка, радіотехніка та теоретична механіка.

Для побудови математичних моделей стромоперенесення в енергетиці та електромеханіці використовувалась несиметрична система рівнянь електродинаміки:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{H} &= \vec{\delta}_e + \frac{d\vec{D}}{dt} \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{d\vec{B}}{dt} \\ \operatorname{div} \vec{B} &= 0 \\ \operatorname{div} \vec{D} &= \rho_e, \end{aligned} \quad (4)$$

де \vec{H} та \vec{E} – вектори напруженостей електричного і магнітного полів, \vec{B} та \vec{D} – вектори магнітної та електричної індукції, $\vec{\delta}_e$ – вектор густини електричного струму, ρ_e – питома густина розподіленого об'ємного електричного заряду.

Наноматерія має несиметричні властивості. Несиметрія виникає за рахунок розривів електронних зв'язків, виникнення поверхневих магнітних рівнів та поверхневих електронних станів Тамма та Шоклі. Внаслідок цього наноструктури оповиті подвійними шарами електричних та магнітних зарядів. Властивості середовища принципово відмінні у цьому розривному середовищі і суцільному середовищі. Міцність графенової наноплівки перевершує міцність сталі у 35 разів. Відкрито ефект велетенського магнітного опору, незначна зміна магнітного поля приводить до значної зміни електричного опору системи. За це відкриття А.Ферт і П. Грюнберг удостоєні Нобелівської Премії [2].

Магнітний момент електрона має квантове походження. Власне обертання електрона в сукупності з його обертанням навколо ядра атома становлять спін електрона. Збурення спінового поля приводить до зародження наноманетизму, який має суто квантомеханічну природу. Як квантове явище наноманетизм супроводжується існуванням квантових сходинок на характеристиках наноструктур. Вебер-ампертна та кулон-вольтна характеристики графенової плівки мають квантові сходинки, на графіку питомого опору графену також чітко проявляються квантові сходинки.

Дискретна природа енергетичних рівнів в

матеріалах приводить до квантових переходів електронів з вищих рівнів на нижчі. Таким чином квантові ефекти властиві контактним, приповерхневим і наноструктурним явищам. Впоратися з їх аналітичним описом можна вводячи в розгляд дифузійні поля [3]. Дифузійні сили примушують переходити електрони з вищих енергетичних рівнів одних середовищ (областей певного середовища) на нижчі рівні. При цьому виникає електричне поле між областями, яких покинули електрони та областями, в які вони ввійшли. Коли напруженості дифузійного і електричного полів зрівнюються [4] процеси обміну електронами між середовищами припиняються.

Для аналітичного опису процесів у несиметричних (несуцільних) наносередовищах необхідно використовувати симетричну систему рівнянь електродинаміки:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{H} &= \vec{\delta}_e + \frac{d\vec{D}}{dt} \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\vec{\delta}_M - \frac{d\vec{B}}{dt} \\ \operatorname{div} \vec{B} &= \rho_i \\ \operatorname{div} \vec{D} &= \rho_e, \end{aligned} \quad (5)$$

де $\vec{\delta}_M$ – вектор густини магнітного струму. Магнітний струм – це рух некомпенсованого магнітного моменту в збуреному спіновому середовищі. Цей рух може мати хвильовий характер – спінові хвилі. Величина ρ_m – об'ємна густина розподіленого магнітного заряду.

За ці неповні 9 років, відколи відкритий графен, опубліковано у світі на теми вуглецевих наноструктур біля 6000 статей. У багатьох з них дослідники звертали увагу на магнітні кластери на поверхні графену. В останні роки відкрито графен – моноатомний шар вуглецю.

Гібрид графена – графен відкритий через 5 років після відкриття графену, новий наноматеріал. Зовнішній електричний одинарний шар його зарядів має позитивний знак, завдяки ядрам водню. З електронами водню, що вступили в ковалентний зв'язок з атомами вуглецю він утворює подвійний шар електричних зарядів, що оповиває графенову плівку.

Зв'язок між зарядженими частинками в структурах здійснюється за допомогою фотонів. Фотон – найрозповсюдженіша у Всесвіті частинка, на один нуклон припадає 20 мільярдів фотонів. В теорії Максвелла не закладено квантування енергії. Планк у 1900 році ввів поняття квантів енергії. Саму назву фотон – квант енергії запропонував Гілберт Льюїс [5]. Переносниками електромагнітних взаємодій в системі є фотони (віртуальні фотони). У другій половині дев'ятнадцятого століття розвивалися хвильові моделі перенесення енергії.

Від Сонця на Землю переноситься у вигляді сонячних променів в тисячу раз більше енергії, ніж виробляють всі електростанції світу. Більшість електростанцій виробляє електроенергію на основі

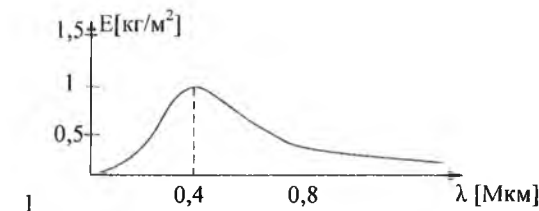


Рис. 1.

вугілля, нафти, газу, які є продуктами сонячного випромінювання попередніх мільйонів років. Тут сонячна енергія знаходилась на зберіганні в підземних сховищах у твердій, рідкій та газоподібній формі. Енергія на Землю приходить у вигляді суми квантів енергії – фотонів або враховуючи корпускулярно-хвильовий дуалізм – у вигляді електромагнітних хвиль. Зв'язок енергії випромінювання з довжиною хвиль якісно виглядає наступним чином (рис. 1).

Квант енергії сонячного випромінювання – фотон має нульову масу його заряд теж дорівнює нулю. Його спін дорівнює 1. Енергія фотона E і частота сонячного випромінювання ν пов'язані співвідношенням:

$$E = h\nu, \quad (6)$$

де h – стала Планка.

- [1] Енциклопедія. Фізика твердого тіла, Т. 1 (Наукова думка, Київ, 1996).
- [2] С.А. Микитин, Соросовский обозревательный журнал 8(2), 92 (2004).
- [3] Р.А. Пеленский, Журн. техн. физики: ЖТФ 49(4), 889 (1979).
- [4] R. Pelensky, Materials of the XIII International Symposium of Theoretical Electrical Engineering ISTET 2005" (Lviv, Ukraine, 2005), p.71.
- [5] В.І. Клапченко, Фотонна теорія матерії (Київ, 2000).

R.A. Pelenskyi

Strength of the Carbon Nanotube Films

Lviv Polytechnic National University

The strength of nanodevices is caused by the interatomic distance decrease in nanostructures. Graphene nanofilm has 35 times larger strength than the steel. Thin whisker crystals grown from the gas phase are ten times more durable than the thicker samples.

Keywords: strength, nanodevices.

С.Г. Орловська
Дослідження закономірностей горіння газозависів вуглецевих частинок

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Одеса, Україна, вул. Дворянська 2, 65082, (048) 723-62-27, svetor@rambler.ru

Проведено фізико-математичне моделювання високотемпературного тепломасообміну та кінетики хімічних реакцій полідисперсного газозавису вуглецевих частинок з урахуванням внутрішнього реагування в порах та стефанівської течії на поверхні частинок. Проведено розрахунки режимів горіння двофракційних газозависів з розмірами частинок, які відрізняються між собою в 2 і 3 рази, при однакових масових концентраціях кожної із фракцій. Показано, що період індукції крупних фракцій двофракційного газозавису значно менший періоду індукції частинок цих же розмірів в умовах монозавису з однаковими масовими концентраціями палива. Для дрібних фракцій встановлено значне зменшення часу горіння в умовах двофракційних систем. Доказано, що двофракційні газозависи мають вищу температуру горіння в порівнянні з монодисперсними газозависами з тими ж розмірами частинок і масовими концентраціями.

Ключові слова: газозавис, вуглецеві частинки, температура, тепломасообмін, займання, горіння, потухання.

Стаття постуила до редакції 11.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Актуальність дослідження високотемпературних режимів тепломасообміну і хімічних перетворень диспергованого вуглецевого палива зумовлена необхідністю розробок ефективних методів його використання в різних технологічних процесах. В металургійному виробництві, паливній енергетиці вуглецеве паливо використовується у вигляді газозависів. Дослідженню процесів спалахування і горіння монодисперсних газозависів в літературі приділяється багато уваги. Відомо, що спалахування газозависів частинок можливе при більш низькій температурі, ніж температура запалення поодинокі частинки того ж розміру, а залежність періоду індукції від масової концентрації має характерний мінімум [1-3]. В [4] отримано критичні умови потухання газозависів. Зазначимо, що паливо, яке використовується в енергетичних устроях, в основному має полідисперсний склад [5], так як при його подрібненні утворюються частинки різного розміру. Метою даної роботи є вивчення закономірностей спалахування, горіння і потухання двофракційного газозавису вуглецевих частинок, як окремого випадку полідисперсного палива, з розмірами частинок, які відрізняються в декілька разів між собою.

I. Фізико-математичне моделювання нестационарного тепломасообміну при горінні газозависів вуглецевих частинок

Розглянемо нестационарний тепломасообмін полідисперсного газозавису вуглецевих частинок в повітрі, на поверхні яких протікають дві паралельні хімічні реакції: $C + O_2 = CO_2$ (I), $2C + O_2 = 2CO$ (II) [5]. Рівняння теплового балансу частинки *i*-тої фракції з урахуванням її теплообміну з газом та стінками реакційної установки запишемо у вигляді:

$$\frac{c\rho d_i \partial T_i}{6 \partial t} = q_{chi} - q_{ai} - q_{wi}, T_i(t=0) = T_{ib}, \quad (1)$$

де *c* – питома теплоємність частинки, Дж/кг К; ρ_i – густина частинки, кг/м³; *d_i* – діаметр частинки *i*-тої фракції, м; *T_i*, *T_{bi}* – плинна та початкова температури частинки, К; *t* – час, с; *q_{chi}* – сумарна густина хімічного тепловиділення на поверхні і в порах частинки, Вт/м²; *q_{ai}* – густина теплового потоку біля поверхні частинки, Вт/м²; *q_{wi}* – густина теплового потоку випромінюванням від частинки до стінок реакційної установки, Вт/м².

Сумарну густина хімічного тепловиділення за рахунок протікання хімічних реакцій на зовнішній і внутрішній поверхнях частинки, використовуючи [2], знайдемо із виразу:

$$q_{chi} = (k_{1i}q_1 + k_{2i}q_2)P_{vi}\rho_g n_{O_2,s_i}, \quad (2)$$

$$P_{vi} = 1 + \frac{k_{vi}}{k_{1i} + k_{2i}}, \quad k_{vi} = \frac{2D_{vi}}{d} (Se_{vi} \operatorname{cth} Se_{vi} - 1), \quad Se_{vi} = \sqrt{\frac{(k_{1i} + k_{2i})d_i^2 F_{vi}}{4D_{vi}}}, \quad (3)$$

$$k_{1i} = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_i}\right), \quad k_{2i} = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_i}\right), \quad (4)$$

де *k₁*, *k₂* – константи швидкостей хімічних реакцій (I) і (II), м/с; *q₁*, *q₂* – теплові ефекти хімічних реакцій (I) і (II), розраховані на одиницю маси кисню, Дж/кг O₂; ρ_g – густина газової суміші, кг/м³; *n_{O₂,s}* – відносна масова концентрація кисню на поверхні вуглецевої частинки; *k_v* – ефективна константа внутрішнього реагування, м/с; *F_v* – питома поверхня пор, м⁻¹; *Se_v* – внутрішній критерій Семенова; *D_v* – коефіцієнт внутрішньої дифузії, м²/с; *k₀₁*, *k₀₂* – передкспоненційні множники в законі Ареніуса для реакцій (I) і (II), м/с; *E₁*, *E₂* – енергії активації

хімічних реакцій (I) і (II), Дж/моль; *P_v* – параметр, який враховує внутрішнє реагування, для частинки з малою мережею пор – *k_v* = 0 і *P_v* = 1.

При хімічній взаємодії вуглецю з киснем повітря згідно реакцій (I) і (II) на поверхні частинок газозавису утворюються нові газоподібні маси, що призводить до виникнення стефанівської течії [2,3,5,6], направленої від поверхні частинок. Стефанівська течія впливає, як на теплові, так і масові потоки всіх газоподібних компонент біля поверхні частинок і залежить від їх температури та діаметру [2]. Швидкість цієї течії *u_{sf}* можна знайти з умови сталості тиску біля поверхні частинки *i*-тої фракції [2]:

$$u_{sf_i} = \frac{P_{sf_i} P_{vi} \beta_i}{\beta_i + (k_{1i} + 2k_{2i} + P_{sf_i}) P_{vi}}, \quad \beta_i = \frac{D_{O_2} Sh}{d_i}, \quad P_{sf_i} = \frac{M_c}{M_{O_2}} (k_{1i} + 2k_{2i}) n_{O_2,g}, \quad (5)$$

де *P_{sf}* – швидкість стефанівської течії при протіканні хімічних реакцій в кінетичній області для суцільної (без пор) частинки [3], м/с; β_i – коефіцієнт масообміну частинки *i*-тої фракції з газом, м/с; *D_{O₂}* – коефіцієнт дифузії кисню в повітрі, м²/с; *Sh* – критерій Шервуда; *n_{O₂,g}* – відносна масова концентрація кисню в об'ємі газозавису; *M_c*, *M_{O₂}* – молярні маси вуглецю та кисню, кг/моль.

З урахуванням стефанівської течії і внутрішнього реагування знайдемо вираз для концентрації кисню на поверхні частинки:

$$n_{O_2,s_i} = \frac{\beta_i}{\beta_i + (k_{1i} + k_{2i} + P_{sf_i}) \cdot P_{vi}} n_{O_2,g}. \quad (6)$$

Теплообмін кожної частинки з газом визначається густиною теплового потоку на її поверхні *q_{ai}*, яка включає молекулярно-конвективний механізм перенесення тепла і перенесення тепла стефанівською течією [6]:

$$q_{ai} = \alpha_i \left[(T_i - T_g) + \frac{u_{sf_i}}{2\beta_i} (T_i + T_g) \right] \quad (7)$$

$$\alpha_i = \frac{Nu \lambda_g}{d_i}, \quad \lambda_g = \lambda_{g,0} \left(\frac{T_i}{T_0} \right)^{0.75}, \quad T_i = \frac{T_i + T_g}{2}$$

де α_i – коефіцієнт теплообміну частинки, Вт/м²·К; λ_g – коефіцієнт теплопровідності газу при температурі *T_i*, Вт/м·К; $\lambda_{g,0}$ – коефіцієнт теплопровідності газу при температурі *T₀*, Вт/м·К; *T_g* – температура газу, К.

Використовуючи закон Стефана – Больцмана, запишемо вираз для теплового потоку випромінюванням з одиниці поверхні частинки газозавису до стінок реакційної установки:

$$q_{wi} = \varepsilon \sigma (T_i^4 - T_w^4), \quad (8)$$

де ε – степінь чорноти вуглецю; *T_w* – температура стінок реакційної установки, К; $\sigma = 5.67$ Вт/м²К⁴ – стала Стефана-Больцмана.

При горінні газозавису зменшуються з часом діаметр і густина частинок внаслідок протікання хімічних реакцій на їх зовнішній і внутрішній поверхні (всередині пор). Диференційні рівняння масового балансу для діаметру і густини частинки вуглецю *i*-тої фракції запишемо у вигляді:

$$-\frac{1}{2} \rho_i \frac{\partial(d_i)}{\partial t} = \frac{M_c}{M_{O_2}} (k_{v_1} + 2k_{v_2}) n_{O_2, i} \rho_g, \quad d_i(t=0) = d_b, \quad (9)$$

$$-\frac{1}{6} d_i \frac{\partial(\rho_i)}{\partial t} = \frac{M_c}{M_{O_2}} (k_{v_1} + 2k_{v_2}) n_{O_2, i} \frac{k_{v_1}}{k_{v_1} + k_{v_2}} \rho_g, \quad \rho_i(t=0) = \rho_b, \quad (10)$$

$$\rho_g = \rho_{g0} \left(\frac{T_*}{T_0} \right), \quad T_* = \frac{T_i + T_g}{2}$$

фракції.

Таким чином, в процесі горіння масова концентрація палива зменшується, так як зменшуються діаметр та густина частинок, а чисельна концентрація є незмінною до моменту повного вигорання.

В умовах газозавису нестационарний тепломасообмін і хімічне перетворення частинок відбуваються так, що змінюються з часом температура газу і концентрація кисню. Диференціальне рівняння, що задає часову залежність температури газу, записується з урахуванням теплообміну газу з частинками і навколишнім середовищем:

$$c_g \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \alpha_i S_i C_{N_i} \left[(T_i - T_g) + \frac{u_{s,i}}{2\beta_i} (T_i + T_g) \right] + \alpha_g F_g (T_g - T_{g\infty}), \quad T_g(t=0) = T_{g\infty}, \quad (12)$$

$$\alpha_g = \frac{Nu_g \lambda_g}{d_g}, \quad F_g = \frac{S_g}{V_g},$$

навколишнім середовищем; F_g – питома поверхня газозавису, m^{-1} ; S_g – поверхня газозавису, m^2 .

Маса кисню в об'ємі газозавису зменшується в результаті споживання його в хімічних реакціях, та зростає внаслідок зовнішнього масообміну між газозависом і навколишнім середовищем:

$$-\frac{\partial n_{O_2, g}}{\partial t} = \sum_{i=1}^n C_{N_i} S_i n_{O_2, i} (k_{v_1} + k_{v_2} + k_{v_3}) - F_g \beta_g (n_{O_2, \infty} - n_{O_2, g}), \quad n_{O_2, g}(t=0) = n_{O_2, \infty}, \quad (13)$$

$$\beta_g = \frac{Sh_g D_g}{d_g}, \quad D_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g},$$

навколишнім середовищем, m/c ; $n_{O_2, \infty}$ – відносна масова концентрація кисню в середовищі, що оточує

де d_b – початковий діаметр частинки, м; ρ_b – початкова густина частинки, kg/m^3 ; ρ_{g0} – густина газової суміші при температурі T_0 , kg/m^3 .

Важливим параметром газозавису є його масова концентрація C_m , яка залежить від діаметра частинок та їх чисельної концентрації C_N :

$$C_m = \sum_{i=1}^n C_{m_i}, \quad C_{m_i} = \frac{1}{6} \pi \cdot d_i^3 \cdot \rho_i \cdot C_{N_i}, \quad C_{N_i} = \frac{N_i}{V_g}, \quad (11)$$

де C_{m_i} – масова концентрація (kg/m^3), а C_{N_i} – чисельна концентрація (m^{-3}) i -тої фракції твердої фази газозавису; N_i – кількість частинок в i -й

де S_i – площа поверхні частинки i -тої фракції, m^2 ; c_g – питома теплоємність газу, Дж/кг К; $T_{g\infty}$ – температура газового середовища, що оточує газозавис, К; α_g – коефіцієнт теплообміну газозавису з навколишнім середовищем, Вт/м²К; Nu_g – критерій Нуссельта, що задає теплообмін газозавису з

де β_g – коефіцієнт масообміну газозавису з

гадозавис. Для повітря $n_{O_2, \infty} = 0.23$.

Таким чином фізико-математична модель (1) – (13) описує нестационарний високотемпературний тепломасообмін та кінетику хімічного перетворення поліфракційного газозавису вуглецевих частинок з урахуванням стефанівської течії на їх поверхні і внутрішнього реагування в порах. Розрахунки представлених рівнянь дають змогу визначити основні характеристики горіння газозависів: період індукції, час і температуру горіння, критичні параметри спалахування і затухання.

II. Визначення закономірностей і характеристик горіння двофракційного газозавису

На основі вирішення рівнянь (1) – (13) вивчимо високотемпературний тепломасообмін двофракційного ($i=2$) газозавису вуглецевих частинок при однакових масових концентраціях кожної із фракцій з діаметрами частинок дрібної фракції – 50 мкм та крупної фракції – 100 мкм або 150 мкм. Для початкової масової концентрації газозавису $C_{mb} = 0,0244$ kg/m^3 масова концентрація кожної із фракцій складає: $C_{mb1} = C_{m2} = 0,122$ kg/m^3 .

Чисельні концентрації та кількість частинок (N) дрібної і крупної фракцій розраховувались згідно формул (11).

Для визначення можливості спалювання газозависів різної щільності розраховувався коефіцієнт надлишку окислювача (η), який дорівнює відношенню реального значення концентрації окислювача в об'ємі газозавису до теоретичного, необхідного для повного згорання палива: $\eta = \frac{n_{O_2, g}}{n_{O_2, \infty}}$.

Теоретичне значення $n_{O_2, \infty}$ визначається відношенням стехіометричних коефіцієнтів хімічних реакцій та масовою концентрацією вуглецевого палива. Для досліджуваних нами масових концентрацій палива в газозависах коефіцієнт надлишку кисню є близький до одиниці, що відповідає крайньому значенню області помірних газозависів [2].

На рис. 1 представлено часові залежності температур і діаметру частинок кожної із фракцій, температури газу, часові похідні температур частинок, концентрації кисню в газі при спалахуванні, горінні і потуханні газозавису з фракціями частинок, які відічі відрізняються між собою за розмірами: 50 мкм – 100 мкм. Екстремуми на часових залежностях dT/dt (рис. 1, в) визначають

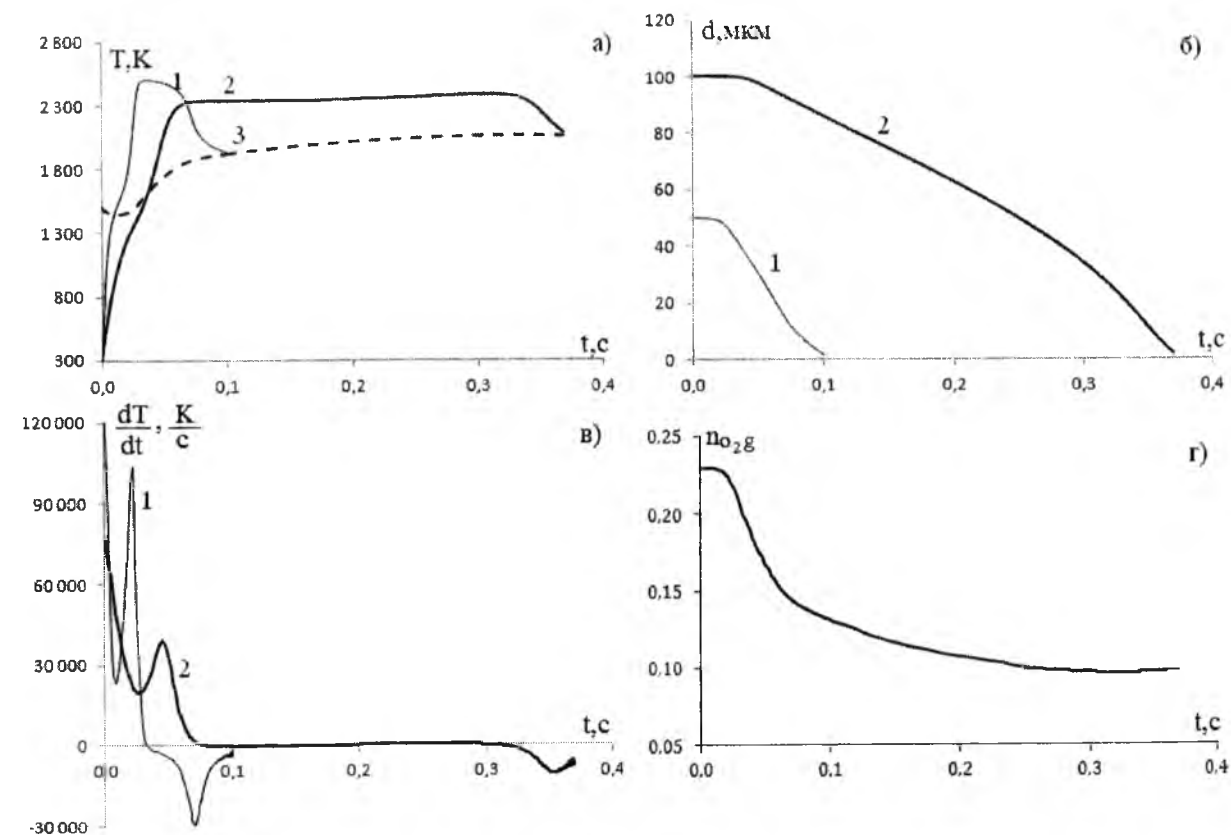


Рис. 1. Залежності T , T_g , dT/dt , d , $n_{O_2, g}$ від часу для двофракційного газозавису при $T_{g\infty} = T_w = 1500$ К.

1- дрібна фракція $d_{b1} = 50$ мкм, $N_1 = 67778$, 2- крупна фракція $d_{b2} = 100$ мкм, $N_2 = 8472$,

3- температура газу T_g .

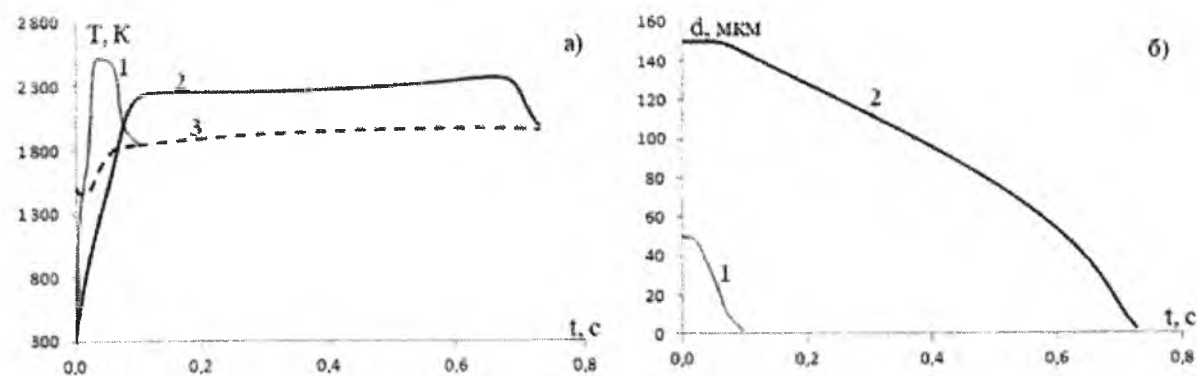


Рис. 2. Високотемпературний тепломасообмін двофракційного газозавису з фракціями: 1 – $d_{b1}=50$ мкм,

$N_1 = 67778$, 2 – $d_{b2}=150$ мкм, $N_2 = 2510$, 3 – температура газу. $T_{g\infty} = T_w = 1500$ К.

моменти займання і потухання частинок [2]. Коли похідна dT/dt сягає максимального значення відбувається займання частинок, а час від початку нагрівання до моменту займання визначається як період індукції t_{ind} . Після займання температура частинок збільшується (рис. 1, а), досягає максимального значення (T_{max}), а потім зменшується внаслідок зростання теплового потоку від частинок до газу. Останнє є причиною потухання частинок при досягненні ними критичного діаметру потухання d_E (мінімум dT/dt). Час від моменту займання до моменту потухання визначається, як час горіння частинки t_{bur} .

Аналіз рис. 1,а і 1,б показує, що спочатку відбувається запалення і вигорання дрібної фракції. Це призводить до підвищення температури газу, що покращує умови для займання частинок крупної фракції. Частинки крупної фракції займаються незадовго до моменту потухання дрібних частинок. На протязі вигорання дрібної фракції концентрація окислювача значно зменшується, тому займання і горіння крупних частинок відбувається при низьких її значеннях (рис. 1, г). Внаслідок цього швидкість вигорання крупних частинок менша, ніж дрібних (рис. 1, б). Температура горіння крупної фракції більше, ніж на 100 К нижча (рис. 1, а).

На рис. 2. представлено результати розрахунку теплових режимів та кінетики хімічного реагування двофракційного газозавису для випадку, коли розмір крупної фракції втричі перевищує розмір дрібної

фракції. Як видно, при цьому збільшується різниця між температурами горіння цих фракцій та майже вдвічі зростає час вигорання газозавису в порівнянні з газозависом 50 мкм – 100 мкм (рис.1).

Проведемо порівняльний аналіз (табл.1) характеристик високотемпературного тепломасообміну двофракційних та монофракційних газозависів дрібних і крупних частинок з тією ж масовою концентрацією, що і двофракційна система ($C_{mb} = 0,0244$ кг/м³). Видно, що в умовах двофракційного газозавису запалення крупних частинок відбувається раніше, ніж в умовах монозавису, і тим сильніший цей ефект, чим більший діаметр частинок. Зменшення періоду індукції частинок крупної фракції в двофракційних системах в порівнянні з періодом індукції монозавису частинок цього ж розміру відбувається завдяки підвищенню температури газу внаслідок вигорання дрібної фракції (рис. 1,а).

Для дрібних частинок ($d_b=50$ мкм) при переході від моно- до двофракційних систем спотерігається несуттєве зменшення періоду індукції, що обумовлено збільшенням концентрації кисню на стадії спалахування в останньому випадку. А саме: в умовах монозавису всі частинки палива одночасно використовують кисень на стадії хімічного розігрівання (складової частини періоду індукції), а в двофракційній системі тільки половина палива вступає в хімічну взаємодію з киснем. В зв'язку з цим, на стадії спалахування, кисню в об'ємі монозавису менше, ніж в двофракційній системі, і для його

Таблиця 1.

Характеристики запалення, горіння і погасання монодисперсних газозависів з масовою концентрацією $C_{mb} = 0,0244$ кг/м³ та двофракційних газозависів з рівними масовими концентраціями великих і малих частинок ($C_{mb1} = C_{mb2} = 0,0122$ кг/м³) при $T_{g\infty} = T_w = 1500$ К

Характеристики процесу	Монодисперсний газозавис			Двофракційний газозавис			
	50	100	150	50-100		50-150	
$d_b, \text{мкм}$	50	100	150	50-100	50-100	50-150	50-150
$t_{ind}, \text{с}$	0,026	0,054	0,086	0,025	0,045	0,023	0,065
$t_{bur}, \text{мс}$	0,075	0,278	0,592	0,047	0,308	0,045	0,638
$d_E, \text{мкм}$	6,6	8,9	13,1	13,3	8,9	13,3	12,3
$T_{max}, \text{К}$	2473	2356	2297	2509	2386	2521	2360

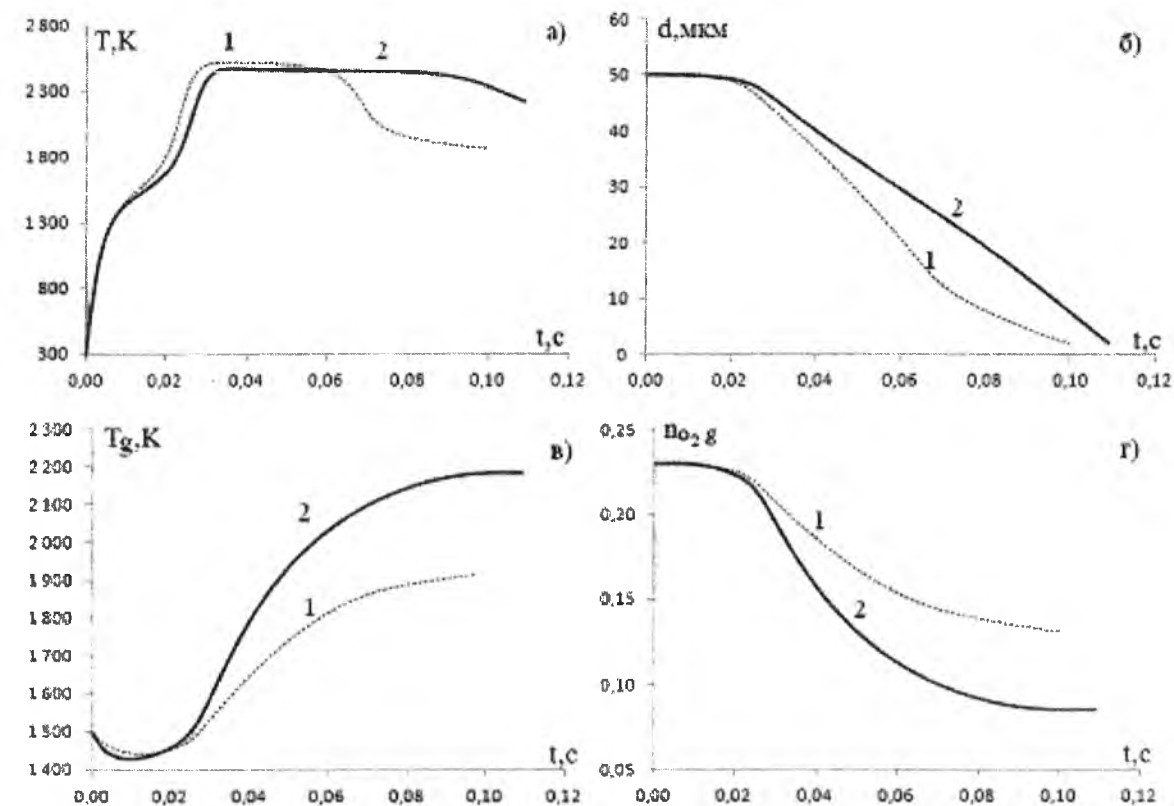


Рис. 3. Часові залежності температури і діаметру дрібних частинок, температури газу та концентрації окислювача при горінні двофракційного (1) і монофракційного (2) газозавису. $d_b = 50$ мкм, $T_{g\infty} = T_w = 1500$ К. 1 – $N_1 = 6,8 \cdot 10^4$, 2 – $N_2 = 1,3 \cdot 10^5$.

дифундування з оточуючого середовища потрібний деякий час.

Результати, представлені в таблиці 1, приводять до висновку, що час горіння (t_{bur}) частинок в умовах двофракційної системи для дрібної фракції ($d_b=50$ мкм) суттєво зменшується, а для крупної фракції ($d_b=100$ мкм, $d_b=150$ мкм) дещо зростає, в порівнянні з часом горіння частинок цих же розмірів у вигляді монозависів з тією ж масовою концентрацією, що і двофракційний газозавис. Значне зменшення часу горіння дрібних частинок в умовах двофракційної системи пояснюється тим, що в хімічній реакції на початковому етапі горіння задіяна тільки половина палива (дрібна фракція), температура частинок крупної фракції ще низька для протікання хімічних реакцій (рис.1,а). Тому кисню в системі на цій стадії більше, ніж в умовах монозавису, що призводить до збільшення швидкості горіння, і, як наслідок, зменшення часу горіння. Підтвердженням цього є рис.3, де представлені в порівнянні часові залежності температурних та масових характеристик горіння дрібних частинок в умовах моносистеми та двофракційного газозавису з однаковими масовими концентраціями палива.

Із рис.3 випливає, що потухання дрібних частинок в двофракційній системі має чітко виражений характер (криві 1), а в монодисперсному газозависі являється виродженим (криві 2), в зв'язку з підвищенням температури газу і зменшенням різниці

температур частинок і газу. В умовах двофракційної системи горіння частинок дрібної фракції протікає при меншій температурі газу, так як частина тепла витрачається на нагрівання крупної фракції.

Аналіз табл. 1 показує, що максимальна температура горіння (T_{max}) двофракційного газозавису вища, ніж монофракційного тієї ж масової концентрації, як для великих, так і дрібних частинок. Діаметри частинок при потуханні (d_E) практично однакові, за винятком діаметру потухання монозавису дрібних частинок. Його зменшення вдвічі ($d_E = 6,6$ мкм) в порівнянні з діаметром потухання в умовах двофракційної системи ($d_E = 13,3$ мкм) пояснюється виродженим режимом потухання, коли відсутня істотна різниця між температурами газу та частинки (рис. 3) і майже немає зміни швидкості хімічного реагування в момент потухання. Із рис.3,б видно, що при потуханні дрібних частинок в двофракційному газозависі в момент потухання швидкість хімічного реагування (швидкість зміни діаметру частинки) помітно зменшується (рис.3,б). Після потухання спостерігається доокислення частинок дрібної фракції в кінетичному режимі і на момент займання крупної фракції їх діаметр становить менше 2 мкм.

Висновки

Отримано, що в умовах двофракційного

газовису запалення частинок крупної фракції відбувається раніше, ніж в умовах монозавису. Цей ефект тим значніший, чим більший діаметр частинок крупної фракції. Доказано, що зменшення періоду індукції частинок крупної фракції у випадку двофракційного газозавису відносно періоду індукції монозавису частинок цього ж розміру відбувається завдяки підвищенню температури газу в результаті вигорання дрібної фракції.

Встановлено, що час горіння частинок дрібної фракції в умовах двофракційної системи значно менший за час горіння частинок цих же розмірів в

умовах монозавису з тією ж масовою концентрацією палива. Суттєве збільшення часу горіння дрібних частинок в умовах монодисперсного газозавису пояснюється зменшенням концентрації окислювача на стадії запалення частинок.

Доведено, що двофракційні газозависи мають вищу температуру горіння в порівнянні з монодисперсними газозависами з тими ж розмірами частинок і масовими концентраціями.

Орловська С.Г. – к.ф.-м.н., доцент, зав. науково-дослідної лабораторії.

- [1] В.И. Лисицын, Э.Н. Руманов, Б.И. Хайкин. Физика горения и взрыва 7 (1), 3 (1971).
 [2] С.Г. Орловська. Фізика і хімія твердого тіла 12 (2), 490 (2011).
 [3] С.Г. Орловська. Фізика і хімія твердого тіла 13 (2), 544 (2012).
 [4] А.Н. Золотко, Т.А. Яковлева. Физика горения и взрыва, 32 (6), 12 (1996).
 [5] В.В. Померанцев. Основы практической теории горения (Энергия, Л. 1973).
 [6] В.В. Калинин, С.Г. Орловская, А.И. Калинин, А.В. Дубинский. Теплофизика высоких температур, 34 (1), 83 (1996).

S.G. Orlovskaya

Study of Combustion Characteristics of Carbon Particles Clouds

Odessa I.I. Mechnikov National University
Odessa, Ukraine, Dvoryanskaya str. 2, 65082, (048) 723-62-27. svetor@rambler.ru

High temperature heat and mass transfer and chemical kinetics are modeled in polydisperse cloud of coal particles taking into consideration reactions in pores and Stefan flow at the surface. Burning characteristics are calculated of bimodal aerosol, with the assumption of equal mass concentration of two fractions with two or three-fold difference between the mean particles diameters. It is shown that ignition delay of coarse particles in bimodal aerosol is significantly less than that of equal size particles in monodisperse aerosol. Also a burning time of fine particles is substantially less in bimodal aerosol. It is demonstrated that burning temperature is higher in case of bimodal aerosol in comparison with monodisperse one.

Keywords: aerosol, carbon particles, heat and mass transfer, ignition, burning, extinction.

PACS 81.05.Rm; 81.05.Uw; 82.45.Fk

ISSN 1729-4428

В.І. Мандзюк¹, В.Г. Хоменко², В.М. Сачко¹, І.Ф. Миронюк¹, В.З. Барсуков²

Літєві джерела струму на основі пористого вуглецевого матеріалу

¹ ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, mandzyuk_vova@ukr.net

² Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченка, 2, Київ, 01011, Україна

У роботі розглянуто можливість використання пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ), отриманого із сировини рослинного походження, як аноду літєвого джерела струму (ЛДС). Встановлено, що електрохімічні параметри ЛДС при густинах струму $C/20$ є стабільними впродовж довготривалого циклювання (більше 90 заряд/розрядних циклів) – розрядна ємність зберігається на рівні 150 мА·год/г, а кулонівська ефективність перевищує 95 %.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, літєве джерело струму, гальваностатичний заряд/розряд, питома ємність, кулонівська ефективність.

Стаття поступила до редакції 08.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

В останні десятиліття пористі вуглецеві матеріали (ПВМ) широко використовуються для виготовлення електродів літій-іонних джерел електричної енергії [1-3]. Струмоутворення в таких гальванічних елементах здійснюється внаслідок інтеркаляції/деінтеркаляції йонів літію у вуглецеві електроди, що супроводжується формуванням пасивуючої плівки на поверхні частинок вуглецю в результаті деструкції електроліту і відновлення поверхневих функціональних груп [4] та утворенням неперервного ряду сполук впровадження типу Li_xC [1, 2]. Кінетика даних процесів тісно пов'язана із особливостями структури та морфології ПВМ, які визначатимуть величину оборотної та необоротної ємності, що затрачається при роботі ЛДС. Зокрема, в ряді робіт при дослідженні процесів електрохімічної інтеркаляції йонів літію в ПВМ, нами було встановлено, що при невисоких заряд/розрядних густинах струму ($\sim C/250$, де C для карбону становить 372 мА·год/г) в одномолярному розчині солі $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні вказаний процес носить необоротний характер – величина необоротної ємності після першого циклу перевищує 80 % [5-7]. Проте при використанні вуглецевих матеріалів у ЛДС значення густин струмів, як правило, є значно вищими ($C/20$, $C/10$, $C/5$, C і більше), а електроліт являє собою розчин літійвмісної солі в декількох розчинниках [3]. Тому в даній роботі нами проводилося тестування зразків ПВМ для перевірки можливості їх застосування як анодів ЛДС в умовах, наближених до реальних.

І. Експеримент

Для одержання дослідного зразка І оболонки абрикосових кісточок завантажували в стальний автоклав і карбонізували за температури 1023 К. Дослідний зразок 2 отримували прожарюванням базового зразка І за температури 773 К впродовж 2,5 год. Спосіб приготування дослідних зразків 3, 4 і 5 включав хімічну обробку базового зразка І відповідно флуоридною, хлоридною та нітратною кислотами впродовж 4 год. за температури 313-333 К. Після відмивання вуглецевих матеріалів водою від залишків кислот їх висушували за температури 413-443 К. Детально технологію отримання, термічної та хімічної обробки ПВМ описано в роботах [8], [9] і [5] відповідно.

Електроди ЛДС формували механічним перемішуванням порошку активного матеріалу з 5 %-им розчином ПВДФ (полівініліденфторид) в N-метилпірролідоні, який виконує роль зв'язуючого агента. Вміст полімеру у композиті становив 10 %. Для усунення ефекту агломерації частинок ПВМ попередньо перемішану композицію поміщали в ультразвукову ванну “Сапфір”, загальна потужність якої становила 800 Вт. Після ультразвукової обробки композицію ще раз механічно перемішували впродовж 45 хв. і наносили з допомогою пристрою “Doctor Blade” на мідний струмовий колектор – металеву фольгу товщиною 18 мкм фірми Hohen Corp. (Японія).

Для видалення органічного розчинника колектор з нанесеною масою спочатку нагрівали впродовж 30 хв. за температури 393 К, а потім вальцювали для вирівнювання та ущільнення композиційного матеріалу. Із мідних пластинок з нанесеною активною масою круглою просічкою вирубували електроди аноду у вигляді кружалець діаметром 16 мм. Виготовлені електроди сушили за температури 393 К впродовж 12 год. Масу активної речовини, нанесену на струмовідвід, визначали за допомогою послідовного зважування металевого струмовідводу і виготовленого зразка.

Літєвий електрод формували в рукавичному боксі фірми MBraun (США), який заповнювався аргонном. Вміст парів води та молекулярного кисню у боксі не перевищував 5 ppm. Зі стрічки літію товщини 0,4 мм обережно видаляли тонкий шар продуктів корозії і просічкою вирубували електрод у вигляді диску діаметром 16 мм.

Для створення експериментальних макетів ЛДС були використані корпусні деталі первинних літєвих елементів монетної конструкції типу CR2016. Перед складанням ЛДС проводили знежирювання корпусу і кришки елемента в ацетоні з використанням ультразвукової ванни. Після сушіння під вакуумом впродовж 5 год. корпус з електродом перенесли до боксу. У корпусі з робочим електродом розміщували сепаратор Celgard 2400 товщиною 25 мкм, який змочували електролітом (як електроліт використовували 1М розчин LiPF_6 у суміші розчинників – етиленкарбонат / диметилкарбонат / диетиленкарбонат у співвідношенні 1 : 1 : 1). Після цього в корпус поміщали герметизуюче кільце і кришку з літєвим дисковим електродом. Підготовлений елемент герметично ущільнювався на спеціальному пресі. Товщина зібраного елемента становила 1,5-1,6 мм.

Заряд/розрядні характеристики експериментальних ЛДС та електродів були одержані з використанням багатоканальних потенціостатів ARBIN (MITS Pro Software of MSTAT 32, Arbin Corporation, США) та VMP3 (EC-LAB software V9.42, Bio-Logic-Science Instruments, Франція). Для досягнення достовірності результатів в роботі була досліджена серія з 3-х елементів з однаковим хімічним складом активного матеріалу. Розряд елементів проводили при постійному струмі. Густина струму розраховувалася із співвідношення $C/20$.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Згідно результатів проведених досліджень, основна ємність матеріалу зосереджена в діапазоні напруг від 0 до 1,2 В відносно літєвого електроду порівняння (рис. 1). Питомі ємності при першому розряді для всіх зразків перевищує 450 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$. Починаючи з другого циклу, як зарядна, так і розрядна ємності різко зменшуються до 130-250 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$, проте гістерезис між зарядною і розрядною кривими зменшується. Даний факт вказує

на поступову стабілізацію структурного та хімічного стану електродних матеріалів у процесі циклювання.

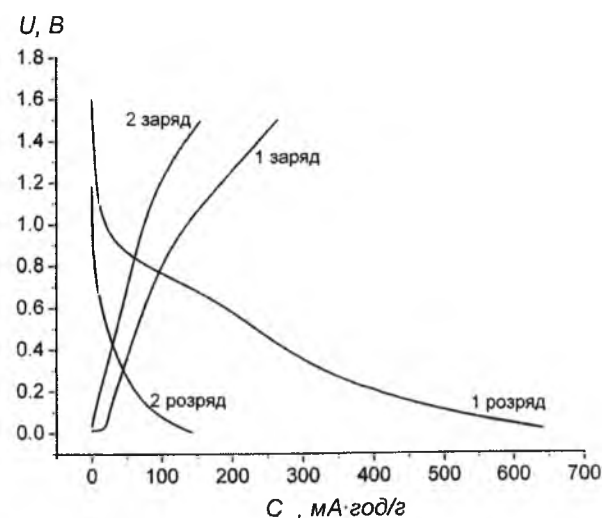


Рис. 1. Типові заряд/розрядні криві ЛДС на основі ПБМ.

Результати досліджень засвідчують, що прожарювання вуглецевого матеріалу та його відмивка неорганічними кислотами забезпечують зменшення величини необоротної ємності ЛДС на першому заряд/розрядному циклі до 21-63% (табл. 1), тоді як для електрохімічних елементів, виготовлених за методикою [5-7], дана величина перевищує 80 %.

Таблиця 1
Ємнісні параметри ЛДС на основі ПБМ

ПБМ	$C_{\text{необ}}^*$, %	кількість циклів	$C_{\text{необ}}^{**}$, %
Зразок 1	36	95	75
Зразок 2	59	86	83
Зразок 3	21	93	66
Зразок 4	33	75	71
Зразок 5	63	90	91
		* після першого циклу; ** після циклювання	

Зазначимо, що незалежно від вибраної методики формування ЛДС, величина необоротної ємності все ще залишається високою (від 110 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ для зразка 3 до 419 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ для зразка 5). Основною причиною, що призводить до значної необоротної ємності, на нашу думку, є формування на поверхні зразка пасивуючої плівки твердого електроліту (solid electrolyte interface – SEI). Причому, чим більша питома поверхня ПБМ, тим більша величина електричної ємності затрачається на формування SEI. Для ЛДС на основі зразка 1, що володіє питомою поверхнею 343 $\text{m}^2/\text{г}$ [10], необоротна ємність становить 207 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ (36 %), а для ЛДС на основі зразка 2, що має питому поверхню 586 $\text{m}^2/\text{г}$ [6], вона рівна 375 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ (59 %). Найменше значення необоротної ємності ЛДС на основі зразка 3 (110 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ або 21 %) обумовлене його низькою питомою поверхнею (29 $\text{m}^2/\text{г}$) [5]. Іншим чинником, що впливає на величину оборотної та необоротної ємностей електрохімічних джерел, є наявність у досліджуваних матеріалах різного роду домішкових

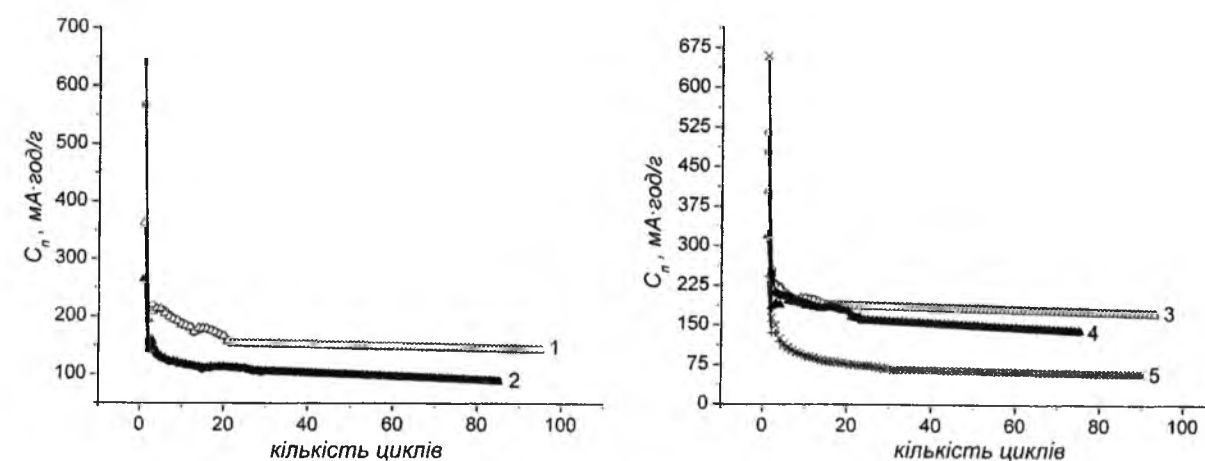


Рис. 2. Залежності питомої заряд/розрядної ємності ЛДС на основі ПБМ від кількості циклів: 1 – зразок 1; 2 – зразок 2; 3 – зразок 3; 4 – зразок 4; 5 – зразок 5.

досліджуваних матеріалах гетероатомів (Н, О, N) та інших елементів. Ці домішки можуть необоротно реагувати з йонами літію при його інтеркаляції у вуглецевий матеріал, утворюючи електрохімічно неактивні сполуки літію. Також ряд елементів (особливо залізо) може з часом переходити з твердої фази в розчин, а потім осаджуватися при заряді/розряді на поверхні електродів, блокувати, а іноді й хімічно отруювати частину внутрішньої поверхні (SEI), і, як наслідок, викликати зменшення ємності при циклюванні та зміну поляризаційних характеристик. Зокрема, за даними мікросондового поелементного аналізу, проведеного методом енергодисперсійної спектроскопії (трансмісійний електронний мікроскоп JSM 2100F з приставкою JED-2300F; прискорююча напруга 200 кВ) у спектрах зразка 1, залежно від вибору області, з якої були отримані результати, виявлено вуглець (88 ± 94 ат. %), кисень (5 ± 11 ат. %) та у незначній кількості кремній (до 0,2 ат. %), калій (до 0,1 ат. %), натрій (до 0,3 ат. %), кальцій (до 0,3 ат. %), залізо (до 1,2 ат. %), магній (до 0,1 ат. %). Після проведення термічної обробки ПБМ (зразок 2) вміст кисню в матеріалі зростає до 15 %, а концентрація інших атомів практично не міняється. Найбільш помітні зміни щодо концентрації домішок спостерігаються при хімічному відмиванні зразка 1 в флуоридній та хлоридній кислотах (зразки 3 і 4 відповідно). За даними мікросондового поелементного аналізу з матеріалу повністю вимиваються магній, калій, натрій і кальцій, а кількість кремнію і заліза зменшується до 0,1 ат. %.

Розглянемо поведінку електродів на основі ПБМ при циклюванні (рис. 2, табл. 1). Як слідує з результатів досліджень, питома ємність, починаючи з другого циклу, зменшується майже в два рази. При подальшому циклюванні відмінність у величинах зарядної і розрядної ємності зменшується, а кулонівська ефективність перевищує 95 %. Найменшим значенням необоротної ємності володіє ЛДС на основі зразка 3 – після 93 заряд/розрядних циклів її величина становить 66 %. Найбільше

значення характерне для зразка 2 – 86 % (після 85 циклів) та зразка 5 – 91 % (після 90 циклів). Таким чином, тривале циклювання не призводить до зміни заряд/розрядних характеристик електроду, що вказує на високу стабільність електрохімічних характеристик анодних матеріалів на основі ПБМ та можливість їх використання в ЛДС.

Висновки

Показана можливість використання ПБМ як анодів ЛДС при густинях струму, близьких до реальних. З'ясовано, що матеріали, отримані в результаті гідротермальної карбонізації та подальшої термічної обробки володіють високим значенням необоротної ємності на першому заряд/розрядному циклі внаслідок їх розвиненої питомої поверхні. Хімічне відмивання в кислотах призводить до зменшення питомої поверхні матеріалу та кількості домішкових атомів у ньому і, як наслідок, зростання оборотної ємності при циклюванні. Значення кулонівської ефективності при циклюванні залишається практично незмінним для всіх зразків і перевищує 95 %.

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;
Хоменко В.Г. – кандидат технічних наук, доцент кафедри електрохімічної енергетики та хімії;
Сачко В.М. – аспірант кафедри органічної і аналітичної хімії;
Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної і аналітичної хімії;
Барсуков В.З. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри електрохімічної енергетики та хімії.

- [1] Z. Ogumi, M. Inaba, *Advances in lithium-ion batteries* (Plenum publishers, Kluwer Academic, 2002).
 [2] M. Noel, V. Suryanarayanan, *J. Power Sources*, 111 (2), 193 (2002).
 [3] P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems* (Advanced materials and technologies series, CRC Press Taylor & Francis Group, 2010).
 [4] P. Novák, F. Joho, M. Lanz, *J. Power Sources*, 97-98, 39 (2001).
 [5] Н.І. Нагірна, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Ю.О. Кулик, *Фізика і хімія твердого тіла*, 14 (4), 749 (2013).
 [6] В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, Р.П. Лісовський, *Журнал нано-та електронної фізики*, 6 (1), 01017-1 (2014).
 [7] В.І. Мандзюк, І.П. Яремій, *Фізика і хімія твердого тіла*, 15 (3), 490 (2014).
 [8] В.І. Мандзюк, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, *Фізика і хімія твердого тіла*, 10 (3), 647 (2009).
 [9] V.I. Mandzyuk, R.P. Lisovskyu, N.I. Nagirna, *Nanoscience and Nanotechnology Research*, 1 (2), 23 (2013).
 [10] В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Н.І. Нагірна, Б.І. Рачій, *Фізична інженерія поверхні*, 11 (1), 112 (2013).

УДК 621.794.4 : 646.681: 546.19

ISSN 1729-4428

С.П. Новосядлий, А.М. Босацький

Варізонна технологія формування структур швидкодіючих GaAs – транзисторів як основи сучасних ВІС

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

V.I. Mandzyuk¹, V.G. Khomenko², V.M. Sachko¹, I.F. Myronyuk¹, V.Z. Barsukov²

The Lithium Power Sources Based on Porous Carbon Material

¹ *Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, mandzyuk_vova@ukr.net*

² *Kyiv National University of Technologies and Design, 2 Nemirovich-Danchenko Str., Kyiv, 01011, Ukraine*

The paper describes the use of porous carbon material (PCM), obtained from plant raw materials as anode of lithium power source (LPS). It is established that the electrochemical parameters of LPS at current density of C/20 are stable over long cycling (over 90 charge/discharge cycles) – discharge capacity remained at 150 mA·h/g, and Coulomb efficiency exceeds 95%.

Keywords: porous carbon material, lithium power sources, galvanostatic charge/discharge, specific capacity, Coulomb efficiency.

Зменшення розмірів кремнієвих приладів супроводжується збільшенням ефективної швидкості електронів, зменшенням їх пролітного часу і переходом до балістичного режиму роботи. Одночасно, як наслідок, із зменшенням розмірів знижується і споживана потужність. Формування структур ВІС на Si-гомопереході зменшує їх частотний діапазон та швидкодію.

Сучасними світовими розробниками було запропоновано декілька нових типів приладів і технологій формування їх структур, які використовують переваги високих значень швидкості і рухливості електронів в GaAs, а також використання малих розмірів структур. До них відносяться, наприклад, польові транзистори на гетероструктурах із сегментованим легуванням (СЛПТ), біполярні транзистори (БГТ) із широкозонним емітером, транзистором з проникливою базою, вертикальні балістичні транзистори, прилади з плоско-легованими бар'єрами і транзистори на гарячих електронах, як елементної бази сучасних сучасних швидкодіючих ВІС.

В даній статті ми зупинимось варізонної технології формування структур як біполярних, так і польових транзисторів, які стануть основою сучасних швидкодіючих ВІС.

Стаття поступила до редакції 23.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

І. Біполярні варізонні гетеротранзистори

Ідею використання біполярних гетеротранзисторів (БГТ) вперше висловив Шоттка, а в подальшому була розвинута Кремером. І сьогоднішня теорія, яка описує ряд БГТ із широкозонним варізонним емітером, саме основана на роботі Кремера [1, 2, 3]. Принцип дії транзистора простіше всього зрозуміти, розглянувши всі компоненти струму, що пробігають через прилад, як це показано на рис. 1,а.

Струм емітера I_e , бази I_b та колектора I_k можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned} I_e &= I_{ne} + I_{pe} + I_{pene} \\ I_b &= I_{nc} + I_{pen} + I_{rk} \\ I_k &= I_{pc} + I_{penc} + I_{rk} + I_{pek} \end{aligned} \quad (1)$$

де I_{ne} – струм електронів, інжектований із емітера в базу; I_{pe} – струм дірок, інжектований в емітер; I_{penc} – струм рекомбінації електронів і дірок, зумовлений рекомбінацією носіїв заряду в прямозміщеному переході емітер-база; I_{pek} – струм, зумовлений рекомбінацією носіїв заряду в пасивних областях бази (поза збідненою областю емітерного переходу); I_{rk} – генераційний струм в оберненозміщеному переході колектор-бази. Тоді коефіцієнт підсилення за струмом β в схемі із загальним емітером

визначається згідно виразу:

$$\beta = \frac{I_k}{I_b} = \frac{I_{ne} - I_{pek} + I_{rk}}{I_{pe} + I_{penc} + I_{pek} - I_{rk}} < \beta_{max} \quad (2)$$

де $\beta_{max} = \frac{I_{ne}}{I_{pe}}$ – верхня межа підсилення, що

визначається ефективністю інжекції емітера: $\gamma = \frac{I_{ne}}{I_e}$.

В рамках елементарної дифузійної теорії транзистора з гомопереходом отримемо вираз:

$$\beta_{max} = \frac{D_n N_{de} X_e}{D_p N_{A6} X_b} \quad (3)$$

де X_e і X_b – ширини емітера і бази; N_{de} і N_{A6} – концентрації домішок в них; D_n і D_p – коефіцієнти дифузії електронів і дірок. Як було вказано Кремером більш точний вираз для β_{max} має вигляд:

$$\beta_{max} = \frac{N_{de} V_{nb}}{N_{A6} V_{pe}} \quad (4)$$

де V_{nb} і V_{pe} – ефективні швидкості електронів в базі і дірок в емітері, що визначають дифузійну і дрейфову складові.

В БГТ ширина забороненої зони емітера більша, ніж ширина забороненої зони бази. Якщо в цьому випадку прийняти, що різниця значень ширини заборонених зон співпадає за величиною з розривом валентної зони ΔE_q , то зонна діаграма БГТ бути мати вигляд, поданий на рис. 1,б. В цьому випадку вираз для β_{max} в транзисторі із варізонним емітером прийме вигляд, що описується виразом:

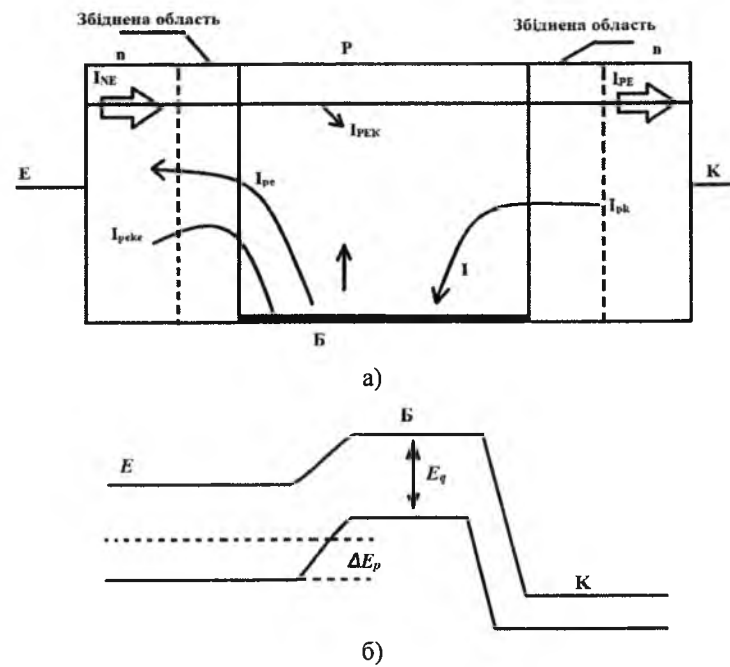


Рис. 1. Структурні складові струму в біполярному транзисторі а); енергетична зонна діаграма БГТ б).

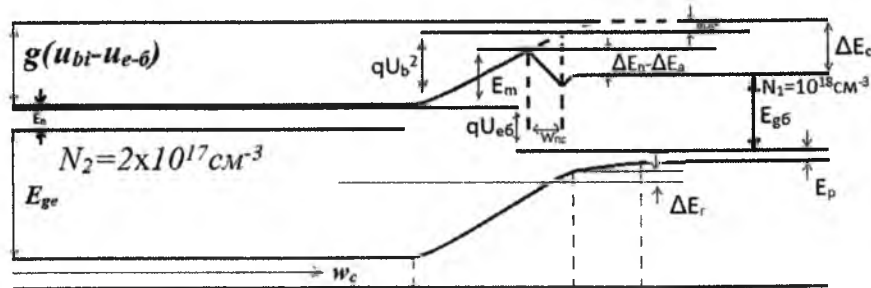


Рис. 2. Зонна діаграма БГТ з варізонним переходом емітер-база.

$$\beta_{max} = \frac{N_{De}V_{n\delta}}{N_{A\delta}V_{pe}} \exp\left(\frac{\Delta E_g}{kT}\right) \quad (5)$$

Таким чином, високі значення β_{max} можуть бути досягнуті при $N_{De} < N_{A\delta}$ тобто коли база є більш легваною, ніж емітер.

Реально зонна діаграма гетеропереходу в цьому випадку має вигляд зображений на рис. 2.

Тобто формулу (5) можна подати у вигляді: $\beta_{max} = \frac{N_{De}V_{n\delta}}{N_{A\delta}V_{pe}} \exp\left(\frac{\Delta E_g}{kT}\right)$ де $\Delta E_T = \Delta E_g - \Delta E_c$, що дещо

знижує різкість p-n-переходу, що мало впливає на величину β_{max} . Це зв'язано з тим, що в гетероструктурі зі спіном електрони інжектуються в базу з дуже високою енергією порядку 10^5 м/с. Через те що в GaAs, є переважаючим полярне оптичне розсіювання, яке має неперервний характер, то електрони можуть пролітати базу з дуже високою швидкістю. Саме Кремер назвав пік потенціала в зоні провідності піком захисту балістичних електронів. Тут слід зауважити, що величину піку можна зменшувати, змінюючи склад широкозонного емітера поблизу межі гетеропереходу+. Це дозволяє нам аргументувати, що ефективність емітера може

бути для варі зонного БГТ сильно збільшеною, а коефіцієнт підсилення β в цьому випадку буде обмеженим тільки рекомбінаційним струмом:

$$\beta = \frac{I_{ne}}{I_{rq} + I_{mr}} \quad (5)$$

та досягає декількох тисяч і більше при умові, що межа гетеропереходу не буде містити дефектів, а струм $I_{рек}$ є малий. Це значить, що цей струм можна регулювати гетерною технологією, яка була розроблена для кремнієвих приладів і ІС. Нами було розроблено кілька комп'ютерних моделей БГТ, які дозволяють проаналізувати їх параметри - це: 1) термоелектронно-дифузійна модель БГТ з різким переходом емітер-база; 2) термоелектронно-дифузійна -польова модель. Зупинимось коротко на їх особливостях.

1) Термоелектронно-дифузійна модель з різким переходом е-б. Зонна діаграма переходу емітер-база БГТ з p-n-п структурою представлено на рис. 2. Як уже вказувалось вище, розрив дна зони провідності призводить до утворення потенціального бар'єру, що запобігає інжекції електронів в базу. Тому перенос електронів через такий бар'єр можна описати за

допомогою термоелектронної емісії. Проте у всіх інших областях решти структури при низькому рівні інжекції вже підходить звичайна дифузійна модель.

В збідненому шарі, де повний струм значно менший як дрейфовий, так і дифузійної компоненти, тобто це дві компоненти приблизно компенсують одне одного, а квазірівні Фермі електронів і дірок є приблизно постійними, за виключенням області, що безпосередньо примикає до межі гетеропереходу. При відхиленні від квазірівноваги область напівпровідника n-типу, в якій вже квазірівень змінюється, зростає. Якщо квазірівні Фермі, як вказувалось вище, постійні в межах шару, то концентрація електронів на межі об'єднаних областей і поблизу так званого плаваючого переходу можуть бути зв'язані больцманівськими співвідношеннями. Для різного гетеропереходу густина струму електронів через межу між двома матеріалами можна знайти як різницю струмів, що течуть в двох протилежних напрямках згідно виразу:

$$I_n(X_j) = q \frac{V_n}{4} [n(X_j^-) - n(X_j^+) \exp(-\Delta E_c/kT)] \quad (6')$$

де ΔE_c - розрив зони провідності на межі гетеропереходу і $V_n = \left(\frac{8kT}{\pi m_n}\right)^{1/2}$ - середня теплова швидкість електронів, m_n -ефективна маса електронів в емітері, а $n(X_j^-)$ та $n(X_j^+)$ -концентрації електронів по різні сторони від межі гетеропереходу. Концентрацію електронів в рівнянні (6) можна

$$n(X_1) - n_1 = \left(\frac{1}{R_n}\right) \left\{ \xi_n \exp\left(-\frac{\Delta E_n}{kT}\right) [n(X_3) - n_1] n(X_2) \exp[(-gU_{bi} + gU_{e-\delta} + \frac{\Delta E_c}{kT} - R_1)] \right.$$

$$\text{де } \xi_n = \frac{4D_{n1}}{v_n L_1 \text{sh}\left(\frac{w_\delta}{L_1}\right)},$$

$$R_n = 1 + \xi_n \text{ch}\left(\frac{w_\delta}{L_1}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_n}{kT}\right) \quad (6'')$$

$$\Delta E_n = gU_b^{(1)} - \Delta E_c$$

Підставляючи (6'') в (6'') і враховуючи співвідношення

$$I_n(X_1) = -\frac{I_{ne}}{R_n} \left\{ \left[\exp\left(\frac{qU_{e-\delta}}{kT}\right) - 1 \right] \text{ch}\left(\frac{w_\delta}{L_1}\right) - \left[\exp\left(-\frac{qU_{k-\delta}}{kT}\right) - 1 \right] \right\}$$

$$\text{де } I_{ne} = gD_{n1}R_1/[L_1 \text{sh}\left(\frac{w_\delta}{L_1}\right)].$$

Тут n_1 - рівноважна концентрація електронів в емітері, $U_{k-\delta}$ -зворотня напруга колектор-база.

Аналогічні міркування приводять нас до наступного виразу вже для діркової складової густини струму.

$$I_\xi(X_2) = -\frac{I_{pe}}{R_p} \left\{ \left[\exp\left(\frac{qU_{e-\delta}}{kT}\right) - 1 \right] \text{ch}\left(\frac{w_\delta}{L_2}\right) \right\} \quad (7)$$

де

$$I_{pe} = gD_{p2}p_2/[L_2 \text{sh}\left(\frac{w_\delta}{L_2}\right)].$$

$$R_p = 1 + \xi_p \text{ch}\left(\frac{w_\delta}{L_2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_p}{kT}\right), \quad \Delta E_p = gU_b^{(2)}, \quad \xi_p =$$

виразити через їх концентрацію на межі області просторового заряду X_1 і X_2 :

$$n(X_j^-) = n(X_2) \exp\left(-\frac{gU_b^{(2)}}{kt}\right)$$

$$n(X_j^+) = n(X_1) \exp\left(\frac{gU_b^{(1)}}{kt}\right) \quad (6')$$

де $U_b^{(1)} = (U_{bi} - U_{e-\delta})\zeta$, $U_b^{(2)} = (U_{bi} - U_{e-\delta})(1 - \zeta)$, $\zeta = \frac{N_2 \epsilon_2}{N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2}$; ϵ_1, ϵ_2 - значення діелектричної проникності, N_1, N_2 - концентрація домішок в базі і емітері, U_{bi} - вмонтований потенціал, $U_{e-\delta}$ - пряма напруга зміщення емітерного переходу. Густина струму, що описується виразом (6) повинна бути рівна густині струму, обумовленого дифузійною $I_n(X_1)$ на межі області просторового заряду X_1 в базі (рис. 2):

$$I_n(X_1) = \frac{qD_m [n(X_1) - n_1] \text{ch}\left(\frac{w_\delta}{L_1}\right) - [n(X_2) - n_1]}{\text{sh}\left(\frac{w_\delta}{L_1}\right)} \quad (6'')$$

де n_1, D_m і L_1 - рівноважна концентрація, коефіцієнт дифузії і дифузійна довжина електронів в базі відповідно, w_δ - ширина бази.

Так як струм, що визначений (6) та (6'') повинні бути рівними, то їх можна прирівняти і отримати рівняння для надлишкової концентрації носіїв заряду на межі збідненого шару емітера, а саме $n(X_1) - n_1$ Тобто:

$$n = n_2 \exp\left[\frac{(\Delta E_c - gU_{bi})}{kT}\right]$$

$$n(X_3) = n_1 \exp\left(-g\frac{U_{n-\delta}}{kT}\right)$$

Отримаємо вираз для густини електронного струму еітера:

$$\frac{L_1 D_{p2}}{[v_p L_2 \text{ch}\left(\frac{w_\delta}{L_2}\right)]}, \quad L_2 \text{ і } D_{p2} - \text{дифузійна довжина і коефіцієнт}$$

дифузії дірок в емітері, p_2 -рівноважна концентрація дірок в емітері, v_p - середня теплова швидкість дірок. Тепер електронна компонента емітерного струму отримується підставленням величини $[n(X_2) - n_1]$ в рівнянні (6'') в наступний вираз, який визначений з використанням дифузійної моделі в області бази:

$$I_n(X_3) = -\frac{I_{ne}}{n_1} \left\{ [n(X_1) - n_1] - [n(X_3) - n_1] \text{ch}\left(\frac{w_\delta}{L_1}\right) \right\} \quad (7')$$

Підстановка цього виразу дає формулу для густини колекторного струму

$$I_n^{(k)} = \frac{-I_{ne}}{R_n \{ [\exp(\frac{gU_{e-6}}{kT}) - 1] - [\exp(-\frac{gU_{k-6}}{kT} - 1)] [ch(\frac{w_6}{L_1}) + \xi_n sh^2(\frac{w_6}{L_1}) \exp(-\frac{\Delta E_n}{kT})] \}} \quad (7'')$$

Відповідно вираз для діркової компоненти густини колекторного струму виразу, що визначається звичайного дифузійною моделлю біполярного транзистора:

$$I_p^{(k)} = +I_{pk}/ch(\frac{w_k}{L_3}) [\exp(-\frac{gU_{k-6}}{kT} - 1)] \quad (7''')$$

де w_k -товщина нейтральної частини колектора, а L_3 - дифузійна довжина дірок в колекторі.

Оскільки одна із переваг БГТ – це можливість легування бази до оптимального значення для досягнення рівня без погіршення його параметрів і концентрація домішок в базі повинна бути більшою,

або принаймі на рівні з концентрацією домішки в емітері. В результаті у такого БГТ концентрація інжектуючих в базу електронів є меншою концентрації основних носіїв заряду (дірок). Тому можна вважати

$$n_2(X_2) \cong n_2, p(X_1) \cong p_1$$

Обчисливши струмові компоненти на кожному із р-п-переходів БГТ, можна переписати рівняння для струмів емітера і колектора у формі рівнянь Еберса-Молла для звичайних транзисторів.

$$I_e = A_{11} [\exp(\frac{gU_{e-6}}{kT}) - 1] + A_{12} [\exp(-\frac{gU_{k-6}}{kT} - 1)] - I_{pek}^e \quad (8)$$

$$I_n = A_{21} [\exp(\frac{gU_{e-6}}{kT}) - 1] + A_{22} [\exp(-\frac{gU_{k-6}}{kT} - 1)]$$

де $A_{11} = -[\frac{I_{ne}}{R_n ch(\frac{w_6}{L_1})} + (-I_{pe}/R_p ch(\frac{w_6}{L_2}))]$, $A_{22} = \{ [\frac{I_{ne}}{R_n} [ch(\frac{w_6}{L_1}) + \xi_n ch^2(\frac{w_6}{L_1}) \exp(\frac{\Delta E_n}{kT})] + I_{pk} ch(\frac{w_k}{L_3}) \}$,

$A_{12} = A_{21} = I_{ne}/R_n$, I_{pek}^e - густина рекомбінаційного струму в області просторового заряду переходу емітер-база.

Тоді коефіцієнт підсилення струму в схемі із загальним емітером буде визначатись як :

$$\beta = [ch(\frac{w_6}{L_1}) - 1 + \frac{R_n I_{pe}}{R_p I_{ne}} ch(\frac{w_6}{L_2}) + \frac{I_{pek} R_n}{I_{ne} \exp(\frac{gU_{e-6}}{kT})}]^{-1} \quad (8')$$

В той же час, згідно традиційній дифузійній теорії біполярного гомо-транзистора, отримаємо наступний вираз для тієї ж величини β :

$$\beta = [ch(\frac{w_6}{L_1}) - 1 + \frac{I_{pe}}{I_{ne}} ch(\frac{w_6}{L_2}) + \frac{I_{pek}}{I_{ne} \exp(\frac{gU_{e-6}}{kT})}]^{-1} \quad (8'')$$

Порівнюючи ці два вирази, можна відмітити різницю між двома моделями, яка визначається множинами R_n і R_p . Коли $\Delta E_n \gg kT$ і $\Delta E_p \gg kT$, результати, отримані за цими двома моделями, співпадають. А коли $\Delta E_n < 0$ висота піка потенціала на межі гетеропереходу виявляється є величина зони провідності E_c в нейтральній базі. Запишемо вираз для ΔE_n : $\Delta E_n = g(U_{bi} - U_{e-6})\xi - E_c$, з якого видно, що ΔE_n стає від'ємним при прямому зміщенні

$$\beta = [\frac{1}{2}(\frac{w_6}{L_1})^2 + (\frac{I_{pe}}{I_{ne}^*}) (\frac{I_k}{I_{ne}^*})^{\xi(1-\xi)} + (\frac{I_{pek}}{I_{ne}^*}) (\frac{I_k}{I_{ne}^*})^{\xi_1/[m(1-\xi)]-1}]^{-1} \quad (8''')$$

$$де I_{ne}^* = \frac{q v_n n_1}{\xi \exp[\frac{gU_{bi}\xi - \Delta E_c}{kT}]}$$

Проведене моделювання коефіцієнта підсилення за струмом для БГТ для даної термоелектронно-дифузійно-польової (ТДПМ) і термоелектронно-дифузійної моделі (ТДМ) подане на графіка рис. 3.

Результати, які подані на рис. 3 показують, що коефіцієнт підсилення БГТ в режимі із загальним емітером для гетеропереходу є малим, бо інжекцію електронів обмежує потенціальний бар'єр (пік) на межі гетеропереходу. Проте значення β , які

переходу емітер-база. Відповідно струм інжекцій електронів, виявляється суттєво менший величини, отриманої у відповідності з дифузійною теорією. В цей ж час $\Delta E_p \gg kT$ зазвичай виконується в БГТ при всіх напругах зміщення переходу. Для типових транзисторів справедливі наступні співвідношення :

$$L_1 \gg w_6, L_2 \gg w_e, \Delta E_p \gg kT$$

і формулу для коефіцієнта підсилення β БГТ можна дещо спростити, бо при виконанні цих нерівностей, можна записати наступне :

$$R_n = 1 + (\frac{\xi D_{n1}}{v_n w_6}) \exp(-\frac{\Delta E_n}{kT})$$

І при використанні виразу для I_{pek}^e через діод ний коефіцієнт m :

$$I_{pek}^e = I_{pek} \exp(\frac{gU_{e-6}}{mkT})$$

отримаємо кінцевий вираз для β БГТ при $\Delta E_n \gg kT$:

розраховані з ТДМ, значно менші. Така різниця пояснюється зростанням тунельної компоненти струму поблизу вершини піка потенціал на межі переходу, в результаті чого зростає і підсилення струму. Ефект тунелювання в даному випадку аналогічний зменшенню висоти потенціального бар'єру для електронів. Для зменшення піка поблизу межі розділу необхідна плавна зміна концентрації напівпровідникового матеріалу емітера, тобто необхідно формувати варізонний емітер. Тому в наступному розділі розглянемо моделювання БГТ

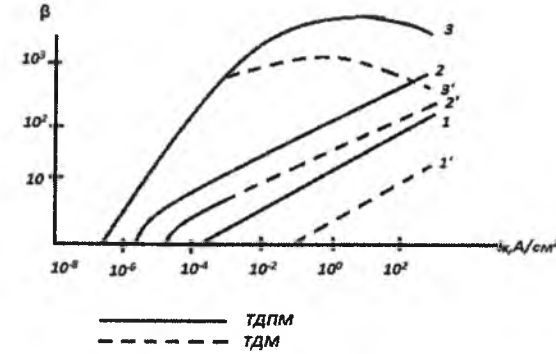


Рис. 3. Залежність коефіцієнта підсилення за струмом БГТ в схемі із загальним емітером від густини струму колекторного струму для різного гетеропереходу ($N_2 = 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$; (1i1') - $N_1 = 4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$; (2i2') - $N_1 = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$; (3i3') - $N_2 = 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

Таблиця 1

№	Параметр	Позначення	Величина
1	Концентрація в емітері	N_e	$2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$
2	Ширина емітера	W_e	0,5 мкм
3	Ширина бази	W_6	0,1 мкм
4	Коеф. диф електронів	D_{n1}	78 $\text{см}^2/\text{с}$
5	Коеф. диф дірок	D_{p1}	9 $\text{см}^2/\text{с}$
6	Час життя електронів	τ	$2 \times 10^{-9} \text{ с}$
7	Множина I_{pek}	I_{pek}	$4 \times 10^{-12} \text{ А/с}$
8	Діодний коефіцієнт	m	1,92

вже з певною зміною складу емітерної області (варізонний емітер)- шаром забороненої зони.

II. Термоелектронно-дифузійна модель БГТ з варізонним (плавним) емітер переходом

Якісний аналіз явищ в гетеропереході з варізонним емітером (шаром $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) поблизу межі гетеропереходу дане в роботі [1]. Ми провели комп'ютерне моделювання даної моделі та запропонували технологію варізонного емітера. Енергетична діаграма переходу емітер-база із варізонним емітером подано на рис.3 неперервною лінією. Тут вважається, що склад $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Тобто значення x в емітер ній області змінюється лінійно по товщині перехідного шару $W_{пс}$, причому на межі гетеропереходу $x = 0$. Як бачимо із рис.3, варізонна область емітера зменшує від'ємну велечину ΔE_n . Для значень $W_{пс}$, що має практичну зацікавленість, пік потенціалу залишився гострим. Тому теорію термоелектронної емісії застосувати вже неможна. Таким чином, єдину зміну, яку необхідно внести в теорію ТДМ – не заміняти ΔE_n на нове значення варі

зонного емітера :

$$\Delta E_n = gU_{bi} - gU_{e-6} - \Delta E_c - E_m$$

де $E_m = \frac{g^2 N_2}{2 \epsilon_n} (X_D - w_{ne})^2$, ця формула справедлива, коли товщина варізонного шару є менша ширини забороненої області в емітері, тобто повинна виконуватись умова

$$\frac{dE_c}{dx} | x = -w_{пс} > 0, \quad \text{то } E_m = 0$$

Тоді можна знайти густину струму колектора I_n та β за виразами :

$$\beta = [\frac{1}{2}(\frac{w_6}{L_1})^2 + (\frac{I_{pe}}{I_k}) \exp(\frac{gU_{e-6}}{kT}) + (\frac{I_{pek}}{I_k}) \exp(\frac{gU_{e-6}}{mkT})]^{-1} \quad (9)$$

$$I_n = (\frac{I_{pe}}{R_n}) \exp(\frac{gU_{e-6}}{kT})$$

Залежності густини струму колектора I_k від напруги U_{e-6} при різних значеннях $w_{пс}$, що промодульовані на основі рівняння (9) подані на рис. 4. Тут слід зауважити сильне зростання колекторного струму із збільшенням $w_{пс}$.

Для великих товщин $w_{пс} \geq 30 \text{ нм}$ струм близький до величин отриманих з термоелектронно-

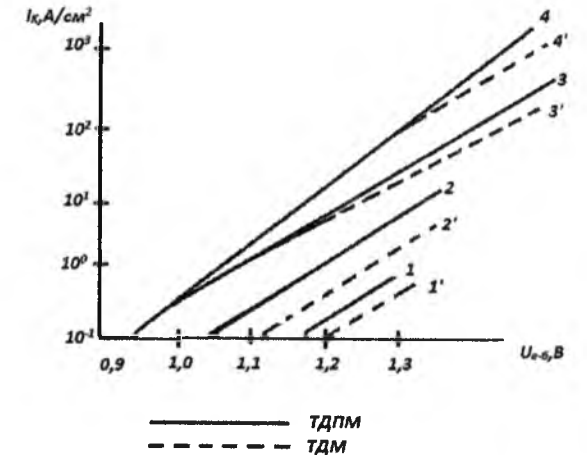


Рис. 4. Залежність густини колекторного струму від напруги U_{e-6} і різної товщини варі зонного шару ($N_1 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $N_2 = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $w_{пс} = 5 \text{ нм}$ (1,1) $w_{пс} = 10 \text{ нм}$ (2,2); $w_{пс} = 20 \text{ нм}$ (3,3)).

дифузійного моделювання. Також було проведене комп'ютерне моделювання коефіцієнта підсилення за струмом β для схеми із загальним емітером для різних значень концентрації в емітері: а) $N_1 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ б) $N_1 = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 5, а, б). На важливу роль варізонного шару вказує різне збільшення β з ростом $w_{пс}$ (рис. 5, а, б).

Як бачимо варізонний емітер дозволяє формувати формувати супер бета- транзистори на арсеніді галію. А така технологія, що може формувати більш леговану базу, ніж емітер може здійснитись тільки багатозарядною імплантацією, а епітаксійні шари потребують низько-температурної технології епіросту в реакторах електронно-циклотронного резонансу. Низький рівень рекомбінаційних процесів забезпечує гетерна технологія в GaAs.

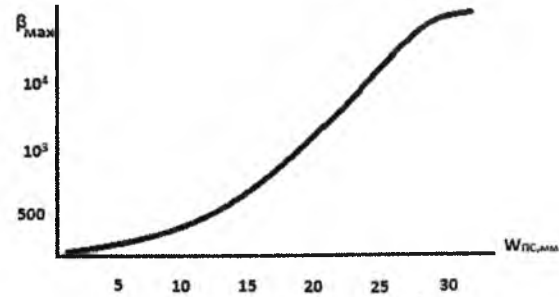
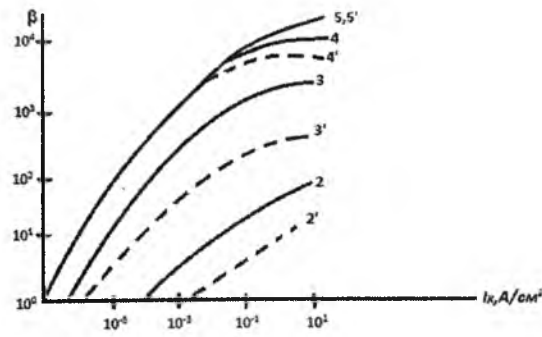
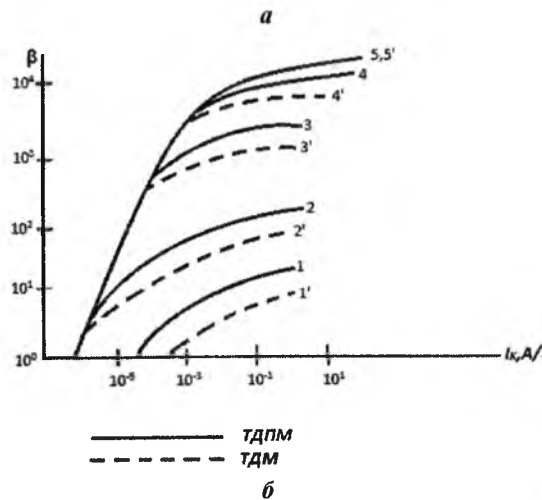


Рис. 6. Залежність β_{max} в схемі із загальним емітером від товщини варізонного шару ($N_1 = 10^{18} \text{см}^{-3}$; $N_1 = 2 \times 10^{17} \text{см}^{-3}$).



тунелювання приводить до зростання β_{max} і $(I_k)_{max}$ майже на порядок. Таким чином в БГТ тунельні ефекти відіграють дуже важливу роль при формуванні супер β -транзисторів, коли $\beta_{max} \geq 10^4$.

Залежність максимального коефіцієнта підсилення по струму від товщини варізонного шару і її порівняння з експериментальними даними представлено на рис. 6. І у відповідності з даною польовою теорією після того, як товщина варізонного шару порівнюється з шириною збідненої області, коефіцієнт β_{max} перестає зростати. В залежності від концен-трації в емітері це відповідає величині $w_{PC} = 35 - 40 \text{ нм}$. Тому важливо техно-логічно контролювати цю величину, використовуючи технологічну САПР.

Тепер розглянемо досягнуті параметри БГТ. Як уже ми акцентували вище БГТ допускає більш гнучкіший підбір профілів легування емітера і бази, ніж гомоструктура. В цьому випадку для забезпечення профілей емітера і бази (тобто w_{PC}) коли відпрацьовані технології багатозарядної імплантації GaAs.

Сильне легування бази дозволяє зменшити його опір розтікання $\eta_{b/b}$ який є обернено пропорційний числу Гуммеля: $Q_b = g \int_g^{w_b} N_{ab} dx$. Для круглої і прямокутної геометрії відповідно маємо:

$$\eta_{b/b} = \begin{cases} 1/(8\pi\mu_p Q_b) \\ 1/[12 \left(\frac{h}{\mu_p Q_b} \right)] \end{cases}$$

Слабке легування емітера дозволяє зменшити ємність переходу емітер-база

$$C_{e-b} \cong A_e \left[\frac{g \epsilon N_{pe}}{2(U_{bi} - H)} \right]^{1/2},$$

а це є також фактором підвищення швидкодії. Гранична частота підсилення по струму $f_\beta(f_t)$ визначається виразом

$$\frac{1}{2\pi f_t} = \tau_e + \tau_k + \tau_{kпрil} + \tau_{бпрол}$$

де $\tau_e = \eta_e(C_{e-b} - C_{De}) \cong \frac{\xi U_t}{I_e} C_{e-b}(0)$, де τ_e - час зарядження ємності емітера; $U_t = \frac{kT}{q}$, τ_e - опір переходу емітера; C_{De} - дифузійна ємність переходу емітер-база. Як бачимо, зниження N_{De} призводить до зменшення τ_e і росту f_e .

Час затримки колекторної ємності можна колектора.

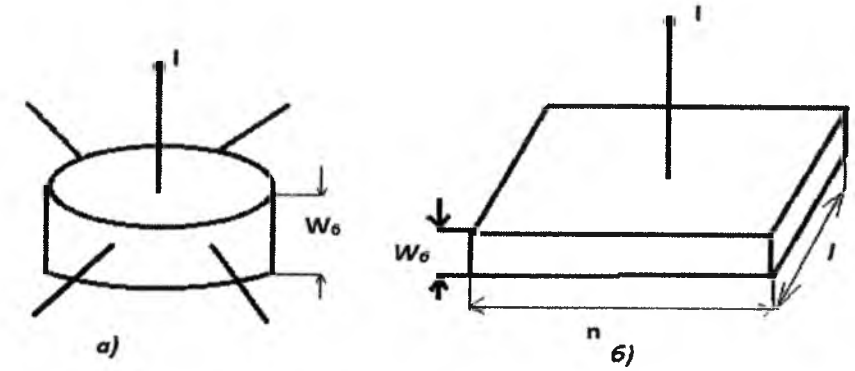


Рис. 7. Опір розтікання бази: а) кругла геометрія; б) прямокутна геометрія.

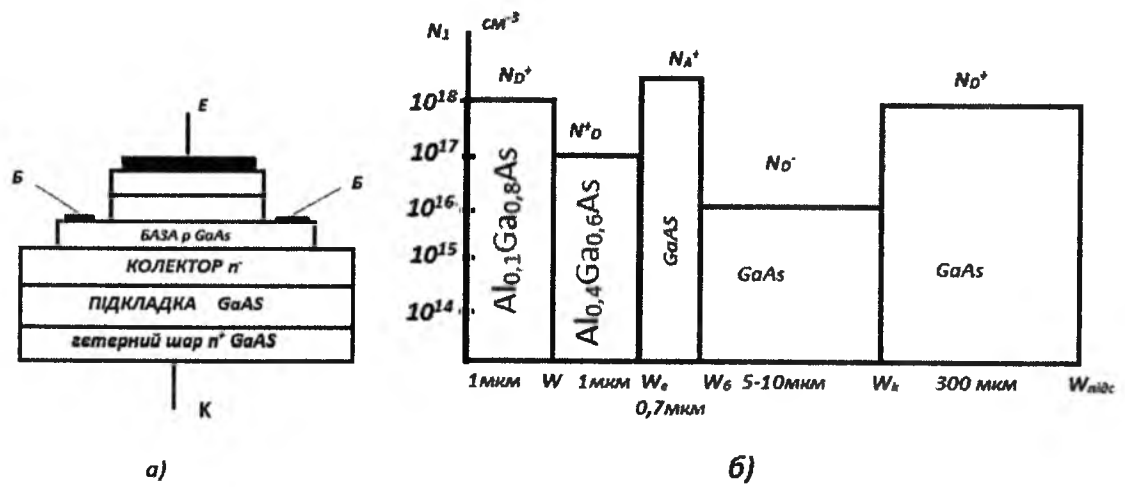


Рис. 8. Варізонний біполярний гетеротранзистор: а) структура; б) профіль легування.

записати як $\tau_k = r_{kn} C_{k-b}$, де C_{k-b} - ємність переходу колектор-база, а r_{kn} - послідовний опір колектора.

Збільшення легування приконтактної частини колектора дозволяє зменшити r_{kn} і відповідно τ_k . Цей же ефект досягається за рахунок зменшення ємності C_{k-b} внаслідок зменшення концентрації домішок N_{Dk} в колекторі. Ефективний час прольоту бази рівний: $\tau_{бпрол} = \omega_b / v_{nб}$. Коли дрейфом неосновних носіїв заряду можна знехтувати, ефективна швидкість електронів визначається виразом: $v_{nб} = 2D_{nб} / \omega_b$, де $D_{nб}$ - коефіцієнт дифузії електронів в базі, $D_{nб} = \mu_n kT / q$. І на кінець $\tau_{нпрол} = X_k / v_s$, де X_k - збіднений шар колектора шириною X_k , а v_s - швидкість насичення.

Позитивний ефект, який впливає на параметри БГТ висока рухливість електронів в GaAs, полягає в зменшенні часу прольоту бази $\tau_{бпрол}$, а також приводить до зменшення послідовного опору

До додаткових і важливих переваг БГТ з варізонним емітером відносяться також підвищена густина критичного струму, при якій проходять збільшення ефективної товщини активної бази (ефект Кірха). Ця густина струму є пропорційна рухливості електронів: $J_b = q \mu_{nk} N_{pk} \frac{U_{k-b}}{\omega_k}$.

Ще одним фактором, що визначає роботу варізонного БГТ необхідно врахувати витіснення емітерного струму (емітера), що збільшує потужність транзистора. Він стає важливим, коли густина емітерного струму перевищує величину $J_e = \frac{8}{e^2 D_{pб} Q_b \beta}$. Як впливає з цього виразу, вигідно перевищувати легування в базі, бо це призводить до зростання Q_b .

Схемотехнічне зображення варізонної гетероструктури $Al_x Ga_{1-x} As - GaAs$ і профілі легування подані на рисунку 8.

III. Термоелектронно-дифузійно-польова модель. Переваги варізонних БГТ

При врахуванні тунелювання електронів (яке визначається розмірами скачка в зоні провідності ΔE_c), то формулу для електричного струму можна подати у вигляді:

$$I_n(X_j) = -\frac{v_n}{L_1} [n(X_j^-) - n(X_j^+)] \exp\left(\frac{\Delta E_c}{kT}\right) \gamma_n \quad (10)$$

де $\gamma_n = 1 + \exp\left(\frac{E_m}{kT}\right) \frac{1}{kT} \int_{E^*}^{E_m} D\left(\frac{E_x}{E_m}\right) \exp\left(\frac{E_x}{kT}\right) dE_x$ ефективність бар'єра, а $D\left(\frac{E_x}{E_m}\right)$ - проникливість бар'єра.

Цей вираз справедливий тільки при $\frac{dE_c}{dx} |x = -w_{PC} < 0$

Якщо ця нерівність не виконується, то необхідно використовувати розглянуте нами вище дифузійну модель. Проте, як показали експериментальні досягнення, ця умова виконується. І порівнявши (10) з (7') показує що у випадку різного гетеропереходу

Таблиця 2

Параметри епішару варізонного БГТ

№	Епішар	Тип	Концентрація домішки, см^{-3}	Товщина, мкм
1	Верхній контактний	$\text{n}^+\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$	3×10^{18}	0,1-0,2
2	Емітерний	$\text{n-Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$	2×10^{17}	0,1
3	Базовий	$\text{p}^+\text{-GaAs}$	1×10^{19}	0,1
4	Колекторний	n-GaAs	5×10^{16}	5-10
5	Буферний(гетерний)	$\text{n}^+\text{-GaAs}$	3×10^{18}	1,0
6	Підкладка GaAs	напівпрозорий GaAs	$\text{C}_2\text{-O}_2$	350

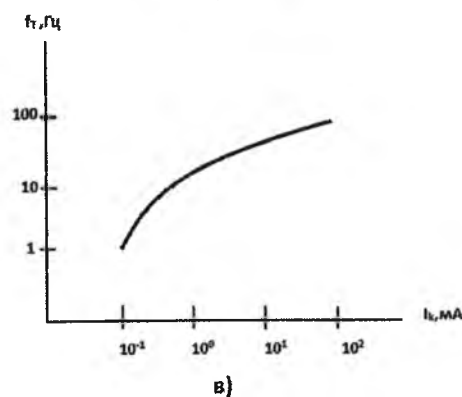
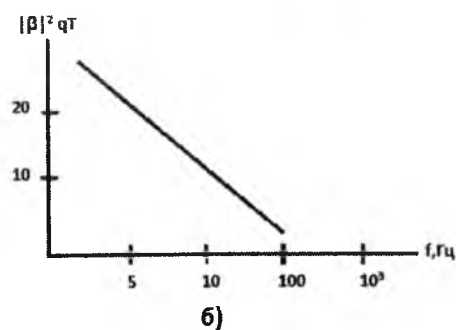
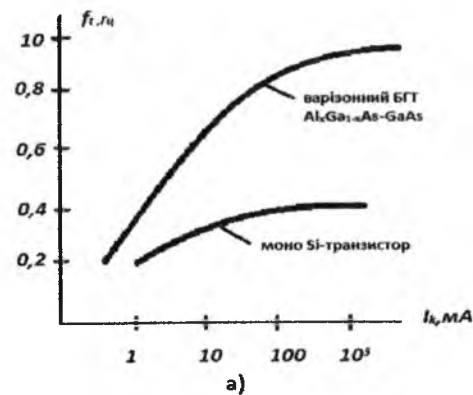


Рис. 9. Залежності параметрів варі зонного гетеро транзистора: а) граничної частоти від струму колектора; б) коефіцієнта підсилення від частоти; в) граничної частоти від струму колектора.

Транзисторна варізонна гетероструктура вирощувалась методом НВу-епітаксії, при чому відмінна якість матеріалу дозволяє досягати великих значень часу життя носіїв заряду, як 35 нс при $N_{\text{Аб}} = 2 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ і 3 нс при $N_{\text{Аб}} = 10^{19} \text{см}^{-3}$. Для зменшення опору омичного контакту

використовувався сильнолегований N^+ шар емітера $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Транзистор має такі параметри: $\beta = 3500$, $U_{\text{прол}} > 22 \text{ В}$, $f_c > 10 \text{ ГГц}$. Також було встановлено, що характерні часи, що визначають швидкодію транзистора були наступні: $c_k = 48 \text{ Пс}$, $c_{\text{бпрол}} = 30 \text{ Пс}$, $c_{\text{кпрол}} = 4,5 \text{ Пс}$. На рисунку 9, а порівнюються значення граничної частини варі зонного БГТ на $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{GaAs}$ ілюструє рис.9б. Як можна бачити, добуток ширини смуги на коефіцієнт підсилення досягає рівня 25 – 50 ГГц. Гранична частота f_c зростає з ростом колекторного струму (рис. 9,в) аж до значень 10^4 А/см^2 звичайно, в такому транзисторі відсутній як ефект Кірха, так і витіснення бази.

Параметри епітансійної структури варізонного транзистора подана в табл.2. В даній технології формування варі зонних структур БГТ використовувався метод взривної літографії при формуванні металевих контактів. Базовий і колекторний шари заглиблювались за допомогою рідинного хімічного травлення або плазмохімічного травлення. Для створення омичних контактів до n- і p-областей використовувався відповідно сплав AuGeNi і CrAu з підшаром золота, яке осаджувалося із водневого розчину золота хлористоводневої пластини. Транзистор мав два емітерних пальця шириною 4,5 і довжиною 10 мкм. Площа переходу база-колектор складала 200 мкм, а поверхневий опір бази легованої – 1 Ом. Ізоляція приладів здійснювалась іонною імплантацією протонів або бору, що формували локальну ізоляцію.

Власний (внутрішній) опір емітера $2e = \frac{nkT}{qI_e}$ був рівний 3 – 4 Ом, а його послідовний опір – 5 Ом. Ємність переходу емітер-база була на рівні 0,6 – 1 Пф. Обчислена за даними значеннями величина $\tau_e = 5 - 5,5 \text{ пс}$. Зменшуючи τ_e можна досягти $f_T \geq 1000 \text{ Гц}$. Тут слід зауважити, що верхня межа оцінки часу проєкту електронів через базу складає $6,4 - 5,2 = 1,2 \text{ пс}$. А сума пролітного часу колектора і бази обчислена на основі звичайної дифузійної моделі при врахуванні швидкості насичення електронів $V_c = 1,5 \cdot 10^5 \frac{\text{м}}{\text{с}}$ складала 2,5 Пс.

Такі швидкодіючі варі зонні БГТ можуть з успіхом використовуватися в арсенід галієвих інтегральних схемах, які мають ряд суттєвих переваг перед схемами на арсенід галієвих польових транзисторах із затвором Шотткі.

Висновки

1. Проведено комп'ютерний аналіз варізонних структур біполярного транзистора :
- термоелектронно – дифузійна – польова модель ТДПМ
- термоелектронно – дифузійна модель ТДМ
2. Показано , що зміна провідності бази більшої

за концентрацію емітера створює сегментивно леговані транзистори з високим коефіцієнтом підсилення ($> 10^4$).

3. Формування варізонних емітерів на основі структур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ дозволяє отримувати супер β -транзистори з високою швидкістю для швидкодіючих ВІС.

- [1] Н. Kroemer, Proc RE. 45, 1535 (1983).
- [2] Н. Kroemer, Proc (EEE, 70, 13 (1982).
- [3] Н. Kroemer, J.Vac Sci Technol. B 1(2), 126 (1983).
- [4] D. Aakri, A. Ceavennec, C. Besombes, C. Courbet, Heliot, Appl. Phys-Lett. 816 (1982).
- [5] Jn. S.L., Fiselur R., Lyves W.G. J. Appl. Phys.
- [6] R.F. Karariyusov, S. Luryi, Appl. Phys-Lett. 38, 810 (1981).
- [7] C.O. Bosler, G.D. Alleg, Proc (EEE, 70(1), 16 (1982).
- [8] P.P. Gukberg, M.S. Shur, R.J. Fisher, H. MorRoc, EEE Trans. Electron Devieres. ED-31(12), 1758 (1984).
- [9] М. Шур. Современние приборы на арсениде галлия (Мир, Москва, 1991).
- [10] С.П. Новосядлий, Суб- і наномікронна технологія формування структур ВГП (Місто НВ, Івано-Франківськ, 2011).

S.P. Novosyadlyy, A.M. Bosats'ky

Graded-Gap Technology Formatting of High-Speed GaAs – Transistor Structures as the Basis for Modern of Large Integrated Circuits

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

Reducing the size of silicon devices is accompanied by an increase in the effective rate of electrons, decrease transit time and the transition to a ballistic work. Power consumption is reduced too. Formation of large integrated circuits structures on Si-homotransition reduces their frequency range and performance. Nowadays proposed several new types of devices and technologies forming of large integrated circuits structures that based on high speeds and mobility of electrons in GaAs, and small size structures. These include, for example, the heterostructure field-effect transistors on a segmented doping, bipolar transistors with wide-emitter, transistor with soulful base, vertical ballistic transistors, devices with flat-doped barriers and hot electron transistors as element base of modern high-speed large integrated circuits. In this article we consider graded-gap technology formatting as bipolar and field-effect transistors, which are the basis of modern high-speed of large integrated circuits structures.

Пам'яті колеги Лисюка Юрія Володимировича



(02.05.1980-12.03.2015)

На 35 році життя завчасно пішов від нас кандидат технічних наук, голова Івано-Франківської обласної організації „Комітет виборців України”, голова Громадської ради при Івано-Франківській ОДА Лисюк Юрій Володимирович.

Народився 2 травня 1980 року в сім'ї службовців у м. Івано-Франківськ. У 1997 р. закінчив Івано-Франківську загальноосвітню школу з поглибленим вивченням німецької мови №5. Поступив у 1997 р. в Національний технічний університет нафти і газу на механіко-технологічний факультет. Після

закінчення університету у 2002 р. продовжив навчання в аспірантурі ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» на кафедрі фізики і хімії твердого тіла та в подальшому захистив кандидатську дисертацію.

З 1998 року уповноважений Тимчасової слідчої комісії Верховної Ради України з розслідувань невиконання зарплат, стипендій, пенсій і інших соціальних виплат. Травень-серпень 2001 року координатор проекту „Нова влада” (ГО „Відкрите суспільство”, за підтримки Міжнародного Фонду „Каунтерпарт”). З вересня 2006 року – голова Івано-Франківської обласної організації „Комітет виборців України”. Тиждень тому його було обрано головою Громадської ради при Івано-Франківській ОДА.

Юрій Лисюк – був прекрасним керівником, чудовою людиною, вірним другом, до його порад завжди прислуховувались колеги.

Колективи кафедри Фізика і хімії твердого тіла, Фізико-хімічного інституту, Навчально-дослідного центру напівпровідникового матеріалознавства, а також аспіранти ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» висловлюють глибоке співчуття родині та близьким з приводу передчасної смерті Юрія Володимировича. Нехай земля йому буде пухом!

Редакційна колегія.

Інформація для авторів

В журналі „Фізика і хімія твердого тіла” друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

- кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
- фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
- фізика і хімія поверхні;
- наноструктури і нанотехнології;
- фазові діаграми рівноваги;
- гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
- композитні та конструкційні матеріали;
- інформаційні та електронні технології;
- фізика і техніка НВЧ.

Журнал „Фізика і хімія твердого тіла” визнаний Рішенням ВАК України фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук.

Журнал „Фізика і хімія твердого тіла” видається один раз на квартал зі статтями українською або англійською мовами.

Рукопис подається автором українською чи англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається диск з текстовим файлом і малюнками. Електронна копія матеріалу може бути надіслана до редакції електронною поштою.

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу; обсяг оглядових статей – до 25 стор.

Електронна копія статті повинна задовольняти наступним вимогам:

1. Електронна копія матеріалу надсилається одночасно з твердою копією тексту та малюнків.
2. Текст статті приймається у форматі MS Word (*.rtf, *.doc)
3. Малюнки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.orj). Малюнки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати.

Статті надсилаються за адресою:

Редакція журналу „Фізика і хімія твердого тіла”
Фізико-хімічний інститут
Прикарпатський національний
університет ім. Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна
E-mail: fcss@pu.if.ua, freik@pu.if.ua
Факс: (03422)3-15-74 тел.: (0342)59-60-82, 50-37-52

Статті повинні бути виконані згідно наступних правил:

На першій сторінці слід вказати:

1. Коды PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

Анотація: об'єм – до 200 слів; пишеться українською і англійською мовами. Перед текстом резюме відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей

Анотації повинні бути:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті і результати досліджень).

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: 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 носилань 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

Authours may be receive necessary number of journal at the indicated address.

Articles should be supplemented with:

At the first page must be write:

1. PACS or Universal Decimal Classification code. Several comma separated codes are allowed.
2. Title of the paper and name(s) of the author(s).
3. Name of affiliated institution, full address, telephone and fax numbers, email addresses (if available).

Abstract: up to 200 words in English and Ukrainian. Before the beginning of the abstract text, one should indicate the paper title, surnames and initials of the all authors in the same language.

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 2015 рік!

Ф. СП-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

АБОНЕМЕНТ		На _____ журнал	22938								
„Фізика і хімія твердого тіла”		(індекс видання)									
(найменування видання)		Кількість комплектів									
На 200 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Куди: _____											
(поштовий індекс)						(адреса)					
Кому: _____											
(прізвище, ініціали)											

ПВ	місце	літер	ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ								
		На _____ журнал	22938								
		„Фізика і хімія твердого тіла”		(індекс видання)							
		(найменування видання)		Кількість комплектів							
Вартість		передплати	_____ грн. _____ коп.	Кількість комплектів							
		пересилання	_____ грн. _____ коп.								
На 200 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Куди: _____											
поштовий індекс				місто/село				область			
код вулиці				район				вулиця			
буд.		корп.		кв.		_____					

прізвище, ініціали											

Всеукраїнський науковий журнал
ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Ukrainian Scientific Journal
PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Том 16, № 1
Volume 16, № 1

Відповідальні за випуск:

фізико-математичні науки:

доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**

хімічні науки:

доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**

технічні науки:

доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

Перевірте правильність оформлення передплати!

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата.
При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюджувачу сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюджувачем.

Редактор
Комп'ютерна верстка

Соколов О.Л., Юрчишин Л.Д.
Юрчишин Л.Д., Соколов О.Л.

Підписано до друку 27.02.2015 р. Формат 60×84/8.
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 24,4.
Тираж 100 екземплярів.

(підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завірений печаткою)/)

Видавництво «Плай»
Центру інформаційних технологій
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. С. Бандери, 1, м. Івано-Франківськ, 76000.
Тел. 8(0342) 71-56-22.
E-mail: vdvcit@pu.if.ua